



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Av. Fernando Correa da Costa, 2367, Bloco F-Boa Esperança, Cuiabá-MT**

**CEP 78060-900 – Tel. (65) 3615 8937**

**CÁSSIO ARAÚJO DO NASCIMENTO**

**TRANSIÇÕES INTER E INTRA-CADEIAS EM FILMES DE P3OT SINTETIZADOS  
ELETROQUIMICAMENTE**

**CUIABÁ-MT**

**2021**

**CÁSSIO ARAÚJO DO NASCIMENTO**

**TRANSIÇÕES INTER E INTRA-CADEIAS EM FILMES DE P3OT SINTETIZADOS  
ELETROQUIMICAMENTE**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da UFMT para a obtenção do título de Doutor em Física.**

**Área de concentração: Física da Matéria Condensada Experimental.**

**Orientador: Prof. Dr. Eralci Moreira Terézio.**

**Coorientador: Prof. Dr. Edson Ferreira Chagas.**

**CUIABÁ-MT**

**2021**

### **Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.**

A663t Araújo do Nascimento, Cássio.

Transições Inter e Intra-Cadeias em Filmes de P3OT Sintetizados Eletroquimicamente / Cássio Araújo do Nascimento. --2021

143 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Eralci Moreira Terézio.

Co-orientador: Edson Ferreira Chagas.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Cuiabá.2021.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.**



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**  
**PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO : "Transições Inter e Intra-Cadeias em Filmes de P3OT Sintetizados Eletroquimicamente"**

AUTOR : Doutorando Cassio Araújo do Nascimento

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 06/07/2021.

**COMPOSIÇÃO DA BANCA EXAMINADORA**

1. Doutor Eralci Moreira Terézio (Presidente Banca / Orientador)

Instituição: Instituto de Física/UFMT

2. Doutor Edson Ferreira Chagas (Coorientador)

Instituição: Instituto de Física/UFMT

3. Doutor Teldo Anderson da Silva Pereira (Examinador Interno)

Instituição: Instituto de Física/UFMT

4. Doutor Renato Garcia de Freitas Sobrinho (Examinador Interno)

Instituição: Departamento de Química/UFMT

5. Doutor Alexandre Marletta (Examinador Externo)

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia

6. Doutor Marco Aurélio Toledo da Silva (Examinador Externo)

Instituição: Universidade Tecnológica Federal do Paraná

7. Doutor Romildo Jerônimo Ramos (Examinador Suplente)

Instituição: Instituto de Física/UFMT

## 8. Doutor Ricardo Rodrigues de França Bento (Examinador Suplente)

Instituição: Instituto de Física/UFMT

Cuiabá, 06 de julho de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Marletta**, **Usuário Externo**, em 06/07/2021, às 19:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARCO AURÉLIO TOLEDO DA SILVA**, **Usuário Externo**, em 06/07/2021, às 19:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **TELDO ANDERSON DA SILVA PEREIRA**, **Coordenador(a) de Programas de Pós-Graduação em Física - IF/UFMT**, em 06/07/2021, às 19:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RICARDO RODRIGUES DE FRANCA BENTO**, **Docente da Universidade Federal de Mato Grosso**, em 06/07/2021, às 19:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **EDSON FERREIRA CHAGAS**, **Docente da Universidade Federal de Mato Grosso**, em 06/07/2021, às 19:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RENATO GARCIA DE FREITAS SOBRINHO**, **Docente da Universidade Federal de Mato Grosso**, em 06/07/2021, às 19:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ERALCI MOREIRA TEREZIO**, **Docente da Universidade Federal de Mato Grosso**, em 06/07/2021, às 19:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufmt.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufmt.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3681540** e o código CRC **1CF224C9**.

**Dedico este trabalho à memória dos meus avós Antônia Vieira de Araújo, Salustiano José de Araújo, Otolina Rodriguês do Nascimento, João Rodriguês do Nascimento. Estendo esta dedicatória a meus pais (Maria José e (Zenildo *in memórian*)) e as mulheres e netos da minha vida (Elenize, Emanuela, Dandara, Enzo, Maria Alice e Matheus). A meus irmãos ((Herta *in memórian*), Clébea e Adriano).**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e à minha família, meus pais Maria José e Zenildo Rodriguês do Nascimento (*in memorian*), meus irmãos Clébea, Adriano e Herta (*in memorian*). A minha esposa Elenize pela compreensão, dedicação e paciência, as minhas filhas Emanuela e Dandara pela colaboração em tudo. Agradecimento aos meus netos: Enzo (8 anos), Maria Alice (6 anos) e Matheus (1 ano e cinco meses) por proporcionarem a mim, voltar a brincar como criança principalmente nos momentos mais difíceis. A todos os outros familiares, tios, tias, primos, primas, sobrinhos e avós paternos e maternos aos quais tive a oportunidade de conhecê-los e conviver com eles um bom tempo.

Ao orientador, Prof. Dr. Eralci Moreira Terézio e família, por ter paciência durante todos esses anos em busca do meu doutoramento, por compartilhar seus conhecimentos e principalmente experiência do “mundo” acadêmico brasileiro, as oportunidades que me foram oferecidas para participar de eventos nacionais e internacionais (SBPMAT). Foi por causa dessas oportunidades que eu, minha esposa e os netos Enzo e Maria Alice conseguimos ter a oportunidade de conhecer lugares belíssimos do Brasil. Acredito que se não fossem essas oportunidades não teríamos viajado tanto. Obrigado professor Terézio. Frases ditas pelo professor Terézio que marcaram e me ajudaram a chegar até essa etapa/conquista: “*Você é meu primeiro aluno de doutorado*”. Obrigado mais uma vez professor em nome da minha família. Ao professor Edson Ferreira Chagas, coorientador deste trabalho, que desde o mestrado, por muitas vezes ter me ajudado na orientação, no trabalho de pesquisa em me fazer acreditar que conseguiria alcançar meus objetivos.

Ao professor Romildo, pelo respeito, pelas orientações na utilização e operação dos equipamentos de medidas e dos laboratórios do Instituto de Física, pela confiança em delegar algumas responsabilidades enquanto aluno do doutorado. Uma frase dita pelo professor Romildo no início da quarentena no ano de 2020 por causa da inesquecível pandemia, quando um dos meus maiores pensamentos estava voltado para a desistência do doutorado, ele disse: “*Cássio procure viver um dia de cada vez sem pensar no amanhã*”. Obrigado professor Romildo essas palavras amenizaram os meus pensamentos ruins em 90%, o que me fez continuar trabalhando.

Aos professores, Dr. Teldo Anderson da Silva Pereira (meu calouro nos anos 90), Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho, Dr. Alexandre Marletta, Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva,

Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento, Dr. Romildo Jerônimo Ramos por terem aceitado a compor a banca de defesa de tese realizada no ano de 2021.

Aos professores, Dr. Teldo Anderson da Silva Pereira, Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento, Dr. Luis Craco e Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho por terem aceitado a compor a banca de qualificação realizada no ano de 2020.

Aos professores e técnicos (Dulce, Alice (doutoranda) e Zé Carlos) do Instituto de Física da UFMT que compartilharam seus conhecimentos durante os vários anos da minha vida acadêmica no instituto desde a época da Licenciatura em Física (anos 1990).

Ao colega Eng<sup>o</sup> Aleffe (jovem e brilhante pesquisador) da Universidade Federal de Rondonópolis por ceder seu tempo, conhecimento, atenção e a habilidade principalmente com os softwares para o tratamento dos dados.

Ao colega João Antunes (quase doutor) do mesmo programa de pós-graduação, também pastor e que junto a mim viveu praticamente todos os momentos difíceis desde a época do ensino médio profissionalizante (antiga ETF-MT) até o que talvez seja, o último estágio formal acadêmico que uma pessoa pode chegar.

Ao professor Dr. Alberto Arruda pela atuação enquanto professor desde a época da Licenciatura, passando pelo mestrado e finalizando no doutorado com a disciplina mais importante para um pesquisador (MECÂNICA ESTATÍSTICA). Com meu esforço e dedicação consegui obter o conceito A nesta disciplina e com isso por causa dessa nota naturalmente minha média desde o início da minha vida acadêmica foi ajustada para B.....

Ao Prof. Dr. Alexandre Marletta, pela colaboração no artigo publicado em 2020, pela visita a nossa cidade de Cuiabá e na ocasião ainda ter oferecido a nós alunos e professores do Programa de Pós-graduação em Física um inesquecível seminário da nossa área de estudo. Também pelo tempo despendido na realização das medidas de AFM dos filmes finos de P3OT com sua equipe de competentes técnicos da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

À Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Mato Grosso (FAPEMAT).

Ao Governo do Estado de Mato Grosso através da Secretaria de Estado de Educação (SEDUC-MT) por ter reconhecido o projeto/proposta para a capacitação em nível de doutorado autorizando a licença para a qualificação enquanto professor da educação básica.

À Universidade Federal de Mato Grosso através da Secretaria de Gestão de Pessoas (SGP) por ter reconhecido o projeto/proposta para a capacitação em nível de doutorado, autorizando o afastamento parcial (50% da carga horária de trabalho semanal).



A todos os colegas servidores técnicos administrativos da TVU-UFMT (Televisão Universidade) através da Prof. Dra. Janaína Sarah Pedrotti SECOMM-UFMT.

Aos colegas servidores técnicos administrativos do setor de capacitação e recursos humanos da UFMT.

Aos colegas do Programa de Pós-graduação e Graduação do Instituto de Física da UFMT.

Aos colegas professores, alunos e técnicos do GENMat da Pós-Graduação em Química da UFMT.

À habilidosa colega Carol que é graduanda e futura pós-graduanda em Química da UFMT e quase especialista em eletroquímica, pela ajuda na preparação das amostras e de todos os procedimentos que devem ser executados em um laboratório de Química.

Aos professores Dr. Ailton, Dr. Adriano e Dr. Mauro Miguel por nos receber e oferecer oportunidades para colaboração aos trabalhos futuros.

Ao professor de Física Sebastião Soares da Silva e demais professores lotados na SEDUC-MT, pelos esclarecimentos e execução dos procedimentos exigidos por estar de licença para qualificação.

E aos demais amigos que me auxiliaram nesta caminhada, diretamente ou indiretamente, compartilhando conhecimento e experiência.

*"Ciência não é uma escolha. É uma necessidade."*

*(Marcelo Gleiser 2020)*

## RESUMO

Neste trabalho, realizamos a síntese eletroquímica e um estudo de filmes finos de poli (3-octiltiofeno) (P3OT). As amostras foram preparadas pela técnica eletroquímica chamada de voltametria cíclica. Os filmes de P3OT foram sintetizados sobre um substrato condutivo FTO (óxido de estanho dopado com flúor), através da oxidação do monômero na solução eletrolítica de acetonitrila contendo o eletrólito  $C_8H_{20}NBF_4$  (tetrafluorborato de tetraetilamônia). A espessura do filme produzido depende do número de ciclos voltamétricos. As medidas de UV-Vis demonstram a dependência da intensidade de absorção em relação à espessura dos filmes. Os espectros de fotoluminescência (PL) dos filmes mostram a presença de duas contribuições distintas que são atribuídas às estruturas quinônicas e pristinas. Além disso, os espectros de PL apresentam uma contribuição associada aos modos vibracionais não radiativos. Estes modos vibracionais óticamente ativos foram explicados pelas medidas de espectroscopia Raman. Através da técnica de microscopia de força atômica (AFM), foram medidas as espessuras dos filmes de P3OT. Foram observados através das imagens de AFM, aglomerados nas superfícies dos filmes que podem estar relacionados a processos de nucleação e crescimento 2D e 3D. Foi obtida a energia de gap experimentalmente a partir de espectros de absorção UV-Vis usando método empírico. A energia do HOMO foi calculada a partir do voltamograma cíclico. Através da deconvolução dos espectros Raman, observamos uma importante correlação entre o comportamento dos pólarons e bipólarons com a espessura dos filmes. Aglomerados que são formados nas superfícies dos filmes, observados através das imagens de AFM, indicam uma diminuição do ordenamento molecular e conseqüentemente o aumento da geração de fônons, devido a processos intra e inter-cadeia, provocando uma atenuação da transferência e/ou transporte de elétrons foto-excitados, oferecendo vias não radiativas durante o processo de relaxação, efeito que limita o desempenho do P3OT crescido por eletroquímica se for usado como camada ativa em dispositivos opto-eletrônicos.

**Palavras-chave:** Poli-(3-octiltiofeno), Fotoluminescência (PL), Espectroscopia Raman, Transferência de energia, OPVC.

## ABSTRACT

In this work, we report the synthesis and an optical study of thin films of poli (3-octiltiophene) (P3OT). Our samples were prepared by the electrochemical technique, cyclic voltammetry. The P3OT films were synthesized on a conductive substrate of fluoride-doped tin oxide (FTO) through the oxidation of the monomer in the electrolytic acetonitrile solution of  $C_8H_{20}NBF_4$  (Tetra-fluoroborate of Tetraethylammonium). The thickness of the film produced is dependent on the number of voltammetric cycles. The UV-Vis measurements, as expected, demonstrate the dependence of the intensity of absorption on the thickness of the films. The photoluminescence (PL) spectra of four films show the presence of two different contributions attributed to the quinone and pristine structures. Furthermore, the PL spectra present a contribution associated with vibrational modes (non-radiative). These optical active vibrational modes were explained by Raman spectroscopy measurements. Through the atomic force microscopy technique, the thickness of the P3OT films were measured. They were observed through AFM images, clusters on the film surfaces that can be related to nucleation and growth processes 2D and 3D. The gap energy was obtained experimentally from absorption spectra, using an empirical method. The HOMO energy was calculated from the cyclic voltammogram. Through deconvolution of the Raman spectra, we observed an important correlation between the behavior of the polarons and bipolarons with the thickness of the films. Clusters that are formed on the surfaces of the films, observed through AFM images, indicate a decrease in molecular ordering and consequently an increase in phonon generation, due to intra and inter-chain processes, causing an attenuation of photo-excited electron transfer and/or transport, providing non-radiative pathways during the relaxation processes, an effect that limits the performance of electrochemically grown P3OT if it is used as an active layer in optoelectronic devices.

**Keywords:** Poli-(3-octiltiophene), Photoluminescence (PL), Raman Spectroscopy, Energy transfer, OPVC.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1.1 - Estrutura de alguns polímeros conjugados. Fonte: O autor. ....	26
Figura 2.1.2- a) Representação da estrutura química de um monômero 3OT e b) representação de um polímero P3OT. Fonte: O autor.....	27
Figura 2.1.3 - Representação de uma macromolécula mostrando ligações simples e ligações duplas de forma alternada entre os meros. Fonte: O autor. ....	28
Figura 2.2.1 - a) Diagrama dos níveis de energia no estado fundamental. b) Diagrama dos níveis de energia no estado excitado. c) Hibridização $sp^2$ . Fonte: Dias, I. F. L. (2012) [2]. .....	29
Figura 2.2.2 - Representação da hibridização $sp^2$ do carbono e da ligação dupla. Fonte: Hilário, F. F. [16]. ....	30
Figura 2.2.3 - Representação da hibridização $sp^2$ do carbono e da ligação dupla. Fonte: Adaptada de Sá, S. S. (2016) [20]. ....	30
Figura 2.2.4 - Representação da hibridização $sp^2$ do carbono e da ligação dupla. Fonte: Encyclopaedia britannica, Inc. ....	31
Figura 2.2.5 - Orbitais Moleculares. Fonte: Dias, I. F. L. (2012) [2]. ....	32
Figura 2.3.1 - Representação convencional das bandas de energias mostrando as diferenças na energia de gap que separam as bandas de valência e condução e a correspondente classificação dos materiais debaixo para cima em: isolante, semicondutor e condutor. Fonte: O autor. ....	33
Figura 2.3.2 - Esquema do efeito da superposição de orbitais moleculares para diferentes meros. O ( $\lambda_{max}$ ) representa as diferenças entre os níveis de energia dos orbitais moleculares, calculados para cada mero individualmente. Fonte: Adaptada de Dias, I. F. L. (2012) [2]. ....	34
Figura 2.3.3 – a) Estado degenerado que fornece propriedades metálicas ao polímero. b) De acordo com o Teorema de Peierls o estado representado em a é instável, transformando na forma mais estável com ligações alternadas em simples e duplas. Fonte: O autor. ....	35
Figura 2.3.4 - Densidade de estados gaussianas em função da energia de um semicondutor orgânico. $I_p$ é o potencial de ionização e $E_a$ é afinidade eletrônica. Fonte: Adaptada de Dias, I. F. L. (2012). ....	35
Figura 2.3.5 - Representação do politiofeno que possui quatro átomos de carbono em cada mero. Fonte: O autor.....	36

<b>Figura 2.3.6 - Diagrama de energia mostrando a interação entre os orbitais <math>\pi</math> e <math>\pi^*</math> e a formação de uma estrutura de bandas (HOMO, orbital mais alto ocupado e LUMO, orbital mais baixo desocupado) conforme uma molécula de tiofeno aumenta sua conjugação <math>\pi</math> durante a polimerização. Fonte: O autor.....</b>	<b>37</b>
<b>Figura 2.3.7 - Representação de processos radiativos e não radiativos no diagrama de BV e BC. Fonte: Adaptada [22]. .....</b>	<b>38</b>
<b>Figura 2.4.1 - Representação para o modelo físico: a) representação conformacional da quebra de conjugação de uma cadeia polimérica envolvendo seguimentos conjugados e não conjugados (onde n representa o grau de conjugação). b) associação da representação conformacional. Fonte: Therézio, E. M. (2009). .....</b>	<b>39</b>
<b>Figura 2.5.1 - Níveis vibrônicos nos estados eletrônicos e das transições de Franck-Condon (absorção 1-2 e emissão 3-4). Fonte: Adaptada de Dias, I. F. L. (2012). .....</b>	<b>41</b>
<b>Figura 2.6.1 – A figura mostra o estado fundamental singleto, os estados excitados singleto e tripleto, sendo estes estados configurados pelas possíveis posições dos spins dos elétrons. Fonte: Adaptada de Dias, I. F. L. (2012). .....</b>	<b>42</b>
<b>Figura 2.6.2 - Diagrama de Perrin-Jablonski e a ilustração da posição relativa dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Fonte: Dias, I. F. L. (2012).....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 2.7.1 – a) Vista em três dimensões representando a sobreposição de várias cadeias poliméricas de P3OT. O entrelaçamento das cadeias e sua proximidade permitem o surgimento de processos intra e intercadeias. b) Vista em duas dimensões representando uma camada de P3OT. Fonte: O autor. ....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 2.7.2 - Representação da transferência de energia Föster entre moléculas conjugadas com diferentes graus de conjugação. Fonte: O autor. ....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 2.8.1 - Diagrama de energia potencial esquematizada em função de x (configuração molecular de uma molécula diatômica), mostrando a transição vertical na absorção. Fonte: Therézio, E. M. (2009).....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 2.9.1 - Representação do modelo de bandas para um semiconductor. Fonte: O autor. ....</b>	<b>49</b>
<b>Figura 2.11.1 - Diagrama de Perrin-Jablonski mostrando as relaxações vibracionais, a conversão interna e a fluorescência. Fonte: O autor.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 2.11.2 – A figura representa um acoplamento devido a uma interação dipolo-dipolo entre o aceitador e o doador. Fonte: O autor.....</b>	<b>53</b>

Figura 2.12.1 - A figura mostra a diferença que está associada ao fato que envolve uma transição eletrônica proibida de spin entre a fluorescência e a fosforescência. Fonte: Referência [56].	56
Figura 2.13.1 - Sequência de etapas que levam a luminescência nos polímeros conjugados. Fonte: O autor.	58
Figura 2.14.1 - Estruturas poliméricas do P3OT associadas aos ânions A-. Fonte: O autor.	61
Figura 2.14.2 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas do pólaron elétron e do pólaron buraco. Fonte: Dias, I. F. L. (2012).	62
Figura 2.14.3 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas da situação de dois pólarons e bipólaron. Fonte: Dias, I. F. L. (2012).	62
Figura 2.15.1 - Transição de um sistema ligante $\pi$ fenileno-vinileno para um antiligante $\pi^*$ após uma excitação óptica ou elétrica. A linha tracejada representa o éxciton. Fonte: Dias, I. F. L. (2012).	64
Figura 2.15.2 - A figura ilustra a comparação entre o tamanho dos éxcitons de Wannier-Mott e Frenkel, Fonte: Referência [77].	65
Figura 2.16.1 - a) Ilustra um éxciton de Frenkel no doador relaxando para um éxciton de transferência de carga na interface do doador-aceitador, onde o elétron se move para o LUMO do aceitador. b) O excesso de energia considerada vibracional molecular liberada, provoca a dissociação do éxciton de transporte de carga, gerando portadores de cargas livres (elétrons e buracos). Fonte: O autor.	68
Figura 3.1.1 - A figura mostra um diagrama de nível de energia para o espalhamento Raman Stokes para uma transição vibracional de $g_0$ para $g_1$ . Fonte: Referência [90].	71
Figura 4.1.1 – Estrutura do poli(3-octiltiofeno) (P3OT). Fonte: O autor.	77
Figura 5.1.1 - a) Atração das cargas negativas para a superfície do substrato. b) Formação da dupla camada elétrica durante o início do processo eletroquímico. c) Substrato com a face condutora que foi imersa na solução após o processo eletroquímico. Fonte: O autor.	79
Figura 5.1.2 - Voltamograma cíclico genérico. Fonte: O autor.	80
Figura 5.1.3 - Filmes de P3OT crescidos com o eletrólito $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ da esquerda para a direita a quantidade de ciclos para cada filme é respectivamente 2, 4, 6 e 10. Fonte: O autor.	81

<b>Figura 5.3.1 - Esquema para obtenção das medidas de PL. a) (1 – Laser, 2 – Espelho, 3 – Amostra, 4 e 5 Lentes e 6 – Espectrofotômetro), b) a direita, a foto dos equipamentos utilizados para estas medidas. Fonte: O autor.....</b>	<b>83</b>
<b>Figura 5.4.1 - Esquema mostrando os espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes. Fonte: O autor.....</b>	<b>85</b>
<b>Figura 5.4.2 - Diagrama de blocos mostrando o Raman portátil. Fonte: O autor. ....</b>	<b>86</b>
<b>Figura 5.5.1 - Diagrama genérico de um AFM. Fonte: O autor. ....</b>	<b>87</b>
<b>Figura 6.1.1 - a) Imagem de um filme de P3OT crescido por VC com dois ciclos voltamétricos. b) Imagem de um filme de P3OT crescido por VC com dez ciclos voltamétricos. Fonte: O autor.....</b>	<b>90</b>
<b>Figura 6.1.2 - Voltamograma cíclico para a amostra POT10 e a estrutura química do monômero 3OT que se repete ao longo da cadeia. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020. ....</b>	<b>91</b>
<b>Figura 6.1.3 - Parâmetros usados para determinar a energia de oxidação para todos os filmes de P3OT usando os últimos ciclos das curvas dos voltamogramas cíclicos. Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020. ....</b>	<b>92</b>
<b>Figura 6.2.1 - Espectros de absorção padrão dos filmes depositados em todos os ciclos, exemplificando como determinar o comprimento de onda de corte. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.....</b>	<b>94</b>
<b>Figura 6.3.1 - a) imagem de AFM da amostra POT02. b) imagem de rugosidade da superfície. As imagens foram obtidas no modo tapping, com uma área digitalizada de 13 x 13 mm<sup>2</sup>. Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal.....</b>	<b>97</b>
<b>Figura 6.3.2 - c) imagem de AFM da amostra POT04. d) imagem de rugosidade da superfície. As imagens foram obtidas no modo tapping, com uma área digitalizada de 13 x 13 mm<sup>2</sup>. Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal.....</b>	<b>97</b>
<b>Figura 6.3.3 - e) imagem de AFM da amostra POT06. f) imagem de rugosidade da superfície. As imagens foram obtidas no modo tapping, com uma área digitalizada de 13</b>	



x 13 mm <sup>2</sup> . Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal.....	98
Figura 6.3.4 - i) imagem de AFM da amostra POT10. j) imagem de rugosidade da superfície. As imagens foram obtidas no modo tapping, com uma área digitalizada de 13 x 13 mm <sup>2</sup> . Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal.....	98
Figura 6.4.1 - Espectros de PL normalizados para todas as amostras. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.....	100
Figura 6.4.2 - Deconvolução dos espectros de PL para as amostras: a) POT01 e b) POT10. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020. ....	101
Figura 6.4.3 - Deconvolução dos espectros de PL para as amostras POT02 e POT04. .	102
Figura 6.4.4 - Deconvolução do espectro de PL para a amostra POT06.....	103
Figura 6.5.1 - a) Banda Raman em ~245 cm <sup>-1</sup> . b) Banda Raman em ~1450 cm <sup>-1</sup> . c) Mostrando uma banda na faixa de 2750 à 2900 cm <sup>-1</sup> . Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.....	105
Figura 6.5.2 - Deconvolução espectro Raman para todas as amostras. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.....	107
Figura 6.5.3 - Esquema simplificado do diagrama de energia e o processo de transferência de energia Förster para o P3OT sintetizado eletroquimicamente. Adaptado com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Eletronics, Reference 8, Copyright 2020. ....	108

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 2.10.1 - Os vários tipos de fotoluminescência [16]. .....</b>	<b>50</b>
<b>Tabela 5.1.1 - Nomenclatura das amostras. ....</b>	<b>81</b>
<b>Tabela 6.2.1 - Picos de oxidação e redução, energia de oxidação, comprimento de onda de corte (<math>\lambda_c</math>), <math>E_{LUMO}</math>, <math>E_{HOMO}</math> e <math>E_{gap}</math> valores para cada amostra. ....</b>	<b>93</b>
<b>Tabela 6.3.1- Medidas da espessura de cada filme por AFM e as correntes de pico de oxidação. ....</b>	<b>96</b>
<b>Tabela 6.4.1 Comprimento de onda máximo de emissão de PL e o equivalente em energia para todas as amostras e espessura de cada filme. ....</b>	<b>101</b>
<b>Tabela 6.4.2 - A tabela apresenta o máximo de cada contribuição para o espectro de PL e a primeira e segunda réplica vibracional para todas as amostras. ....</b>	<b>103</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	- Afinidade Eletrônica.
AFM	- Microscopia de Força Atômica
Ag	- Prata.
AgCl	- Cloreto de Prata.
Au	- Ouro.
BHJ	- Volume de Heterojunção ( <i>Bulk Heterojnction</i> ).
C	- Carbono.
CI	- Conversão Interna.
CIS	- Cruzamento Intersistemas.
cm	- Centímetro.
DA	- Doador-Aceitador
EE	- Elipsometria de Emissão.
ES	- Eletrólito de Suporte
$E_g$ , $E_{gap}$	- Energia de Gap.
$E_{gapE}$	- Energia de gap eletrônico.
$E_{gapO}$	- Energia de gap óptico.
$E_{oxi}$	- Energia de oxidação.
$E_{red}$	- Energia de redução.
$Et_4NBF_4$	- Tetrafluorborato de Tetraetilamônia.
eV	- Elétron-volts.
EW	- Eletrodo de Trabalho ( <i>work electrode</i> )
FT-IR	- Infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>
FTO	- Substrato de Óxido de Estanho dopado com Fluor.
g	- Fator de assimetria.
g	- Grama.
GO	- Óxido de Grafeno.
H-H	- Cabeça-cabeça ( <i>Head-to-Head</i> ).
HOMO	- Orbital de mais alta energia ocupado ( <i>Highest Occuped Molecular</i> ).
H-T	- Cabeça-cauda ( <i>Head-to-Head</i> ).
I x T	- Corrente versus Tempo.

I x V	- Corrente versus Tensão.
ITO	- Óxido de estanho dopado com Índio.
K	- Kelvin.
KCl	- Cloreto de potássio.
LiClO <sub>4</sub>	- Perclorato de lítio.
LUMO	- Orbital de menor energia desocupado ( <i>Lowest Unoccupied Molecular</i> ).
Mg:In	- Magnésio misturado com Índio.
nm	- Nanômetro.
OLED	- Diodo emissor de luz orgânico ( <i>Organic Light Emitting Diode</i> ).
<i>p</i>	- Grau de polarização.
P3AT	- poli(3-aquiltiofeno).
P3DCT	- poli(3-docosiltiofeno).
P3DDT	- poli(3-dodeciltiofeno).
P3ODT	- poli(3-octadeciltiofeno).
P3OT	- poli(3-octiltioifeno).
PL	- Fotoluminescência.
<i>r</i>	- Fator de anisotropia.
S <sub>0</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> e S <sub>3</sub>	- Parâmetros de Stokes.
un. ar.	- Unidades Arbitrárias.
UV-Vis	- Absorção Ultravioleta-Visível.
V	- Volts.
VC	- Voltametria Cíclica.
WPLED	- Diodo Emissor de Luz Branca Polimérico

## ÍNDICE

RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1 Polímeros conjugados.....	26
2.2 Sistemas $\pi$ -conjugados.....	29
2.3 Estrutura eletrônica dos polímeros conjugados.....	33
2.4 Modelo físico.....	39
2.5 Propriedades foto-físicas de polímeros conjugados.....	41
2.6 Processos intramoleculares.....	42
2.7 Processos intermoleculares e a transferência de energia em polímeros conjugados.....	45
2.8 Princípio de Frank-Condon e o diagrama de energia potencial.....	48
2.9 Absorção e Emissão.....	49
2.10 Luminescência: fluorescência, fosforescência.....	50
2.11 Fluorescência.....	51
2.12 Fosforescência.....	55
2.13 Fotoluminescência (PL).....	58
2.14 Interação elétron-fônon, pólaron e bipólaron.....	60
2.15 Formação dos éxcitons.....	63
2.16 Transferência Foster.....	67
3. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	69
3.1 Teoria elementar da espectroscopia vibracional.....	70
4. MATERIAIS.....	75

4.1	O poli(3-octiltiofeno) (P3OT).....	76
5.	MÉTODOS .....	78
5.1	Síntese Eletroquímica do P3OT.....	78
5.2	Absorção .....	82
5.3	Fotoluminescência .....	83
5.4	Espectroscopia Raman.....	84
5.5	AFM.....	87
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
6.1	O P3OT .....	89
6.2	Absorção .....	93
6.3	AFM.....	96
6.4	Fotoluminescência .....	100
6.5	Espectroscopia Raman.....	105
7.	CONCLUSÕES .....	109
7.1	Propostas de trabalhos futuros .....	110
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	111
9.	Anexo I Regras de seleção básicas para o espalhamento Raman .....	121
9.1	Dipolo Elétrico Induzido e Polarizabilidade.....	122
9.2	Teoria Quântica do Espalhamento Raman .....	123
10.	Anexo II - Construção de um Equipamento didático para Medida de Voltagem de Circuito Aberto em Células Fotovoltaicas (MVCA).....	131
10.1	Objetivo Geral .....	132
10.1.1	Objetivos Específicos .....	133
10.2	Materiais e Método .....	134
10.3	Conclusão .....	141
11.	Anexo III.....	142

## 1. INTRODUÇÃO

Há moléculas que ganham características próprias quando se tornam muito grandes e são denominadas de macromoléculas (“macromolecules”). Em particular, as características mecânicas e térmicas, estão associadas as propriedades decorrentes de interações envolvendo segmentos intramoleculares da mesma macromolécula, ou intermoleculares de outras [1]. Os conceitos de macromolécula e polímero são similares. Macromoléculas são moléculas grandes, de elevado peso molecular, o qual decorre de sua complexidade química, podendo ou não ter unidades químicas repetidas. A palavra polímero (“poly” + “mer”, muitas partes), vem do Grego e foi concebida por Berzelius, em 1832, para nomear compostos de pesos moleculares diversificados, em oposição ao termo isômero (“isomer”), usado para compostos de mesmo peso molecular, mas de estruturas diferentes, como acetileno e benzeno. O isomerismo é o fenômeno no qual mais de um composto tem a mesma fórmula química, mas estruturas químicas diferentes. Compostos químicos que têm fórmulas químicas idênticas, mas que diferem nas propriedades e na disposição dos átomos na molécula são chamadas de isômeros. Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares. Essas moléculas possuem unidades químicas ligadas por covalências repetidas continuamente ao longo das cadeias, denominadas meros. Todos os polímeros são macromoléculas, no entanto nem todas as macromoléculas são polímeros [1].

Em 1920 iniciaram as pesquisas em polímeros, a partir dos trabalhos de Herman Staudinger [2-4]. Na década de 1950, iniciaram a sintetização dos primeiros polímeros sintéticos, como o poliestireno (PS), o cloreto de polivinila (PVC), resinas estireno-butadieno (SBR) e as fibras de poliamidas (Nylon) [3, 4]. Na década de 1960, surgiram polímeros com estruturas químicas mais complexas, elevada resistência mecânica e resistência química e com altas temperaturas de transição vítrea, como a poliamidas aromáticas (Kevlar), fluorpolímeros (Teflon) e os termoplásticos elastoméricos (Kraton) [3]. Na década de 1970, os trabalhos de Shirakawa e colaboradores [5], impulsionaram as pesquisas de materiais poliméricos condutores. Esses pesquisadores verificaram que a polimerização poderia ser realizada sobre a superfície de uma solução concentrada do sistema catalisador em um solvente inerte, assim, poderiam ser obtidos filmes de cis-poliacetileno com condutividade de  $1,7 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  e o trans-poliacetileno  $4,4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  com brilho metálico (prateado). Ou seja, condutividades maiores que a sua forma não dopada [6, 7]. Em 1977 Shirakawa e colaboradores, descobriram

que a oxidação dos polímeros com vapores de cloro, bromo ou iodo tornava o poliacetileno  $10^9$  vezes mais condutor [2].

Os polímeros conjugados apresentam alternância entre ligações simples e dupla, característica interessante para aplicação em dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos [7, 8]. E entre eles está a família dos poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs). Esses polímeros apresentam conjugação, sendo capazes de formar bandas eletrônicas, as quais são derivadas da hibridização tipo  $sp^2$  para os átomos de carbono. No decorrer das próximas seções esses conceitos serão explicados mais detalhadamente.

Os polímeros demonstram uma vasta parcela muito importante da Química e Física para o desenvolvimento industrial do século XX e que serão parte da base que formarão os novos materiais do futuro. Polímeros conjugados nano-estruturados são um tipo de material orgânico eletroquimicamente ativo com excelente condutividade eletrônica, boa estabilidade eletroquímica e flexibilidade. Tais características, se comparadas as de materiais inorgânicos, explica e justifica o crescente interesse de pesquisas relacionadas a utilização de polímeros conjugados, considerados também como recursos verdes e renováveis para armazenamento de energia de alto desempenho, bem como em dispositivos de conversão, como (geração de carga induzida por luz).

As propriedades fotofísicas de polímeros conjugados, são investigados extensivamente, motivadas em grande parte por sua utilização prática em dispositivos emissores de luz ou fotovoltaicos. Estudos de soluções utilizando polímeros na forma de filmes finos revelam que a luminescência, seja induzida por foto-excitação ou por injeção de cargas, é fortemente dependente das conformações da cadeia e da ocorrência de agregados de vários tipos e tamanhos. Isso se deve aos comprimentos de conjugação e sua distribuição e, portanto, à natureza dos cromóforos e as interações intra e intercadeias, sendo influenciadas por esses fatores [9].

Vários desafios estão postos para a ciência, em busca de construir dispositivos eletroluminescentes eficientes nos processos de conversão. No início da década de 1990, foi construído um dispositivo utilizando o poli (p-fenileno vinileno), que funcionou a uma tensão próxima de 20 V. Esse primeiro dispositivo emissor de luz eficiente foi desenvolvido por Burroughes *et al.* e que impulsionou pesquisas levando em consideração essa aplicação.

Atualmente as pesquisas em células solares são caracterizadas por 4 classes de arranjo de materiais que formam a camada ativa: por exemplo, as de silício, as orgânicas poliméricas, perovskitas e as células híbridas, que buscam a melhor combinação entre materiais orgânicos e inorgânicos [10].



Baseadas em filmes finos as células solares de perovskitas apresentam as maiores eficiências. Entretanto, os limites dos grãos falhos e o desordenamento estrutural, impõe uma limitação em seu desempenho. Pesquisas estão sendo realizadas para entender os efeitos do contorno de grão que interferem na recombinação afetando a tensão de circuito aberto e definitivamente no aumento da taxa de degradação. Para tentar contornar esse limite é fundamental entender e ter o controle da população de armadilhas superficiais. Atualmente há pesquisas promissoras utilizando estratégias tendo como base os cristais únicos de perovskita que diminuem drasticamente a densidade de defeitos. Como exemplo a célula solar de cristal único de perovskita em um dispositivo com a arquitetura ITO/PTAA/PbI<sub>3</sub>/C<sub>60</sub>/BCP/Cu, alcançou 21,93 % de eficiência de conversão [11].

Outro exemplo são as OPVCs heterojunção de volume único (BHJ), há pesquisas que apresentam um novo método que pode prever com precisão a melhor espessura para a camada ativa, com estudos dinâmicos de recombinação radiativas e não radiativas. Como exemplo o método que utiliza a técnica de espectroscopia de capacitância de tensão [12], juntamente com técnicas de caracterização de superfície buscando compreender a separação de fases, ordenação de longo alcance bem como as interações inter e intramoleculares entre o material doador e aceitador [13].

É muito importante compreender a fotofísica que acontece na camada ativa de um dispositivo fotovoltaico. Para isso são necessárias o uso de várias técnicas de medidas e uma delas é a medida de fotoluminescência e espera-se como resultado uma alta eficiência quântica. Entretanto, quais seriam os efeitos que podem contribuir para a diminuição da emissão em polímeros conjugados? Uma das características dos polímeros conjugados são os espectros de fotoluminescência largos devido à forte interação elétron-fônon, também ao espalhamento da luz emitida causado por um baixo ordenamento molecular da rede polimérica [14]. Defeitos carbonílicos por exemplo, podem servir como redutor da eficiência da emissão, oferecendo ao elétron excitado vias de recombinação não-radiativas [15, 16]. Compreender como ocorrem as interações inter e intra-cadeias desses materiais orgânicos contribui para facilitar a manipulação da estrutura química afim de construir uma camada ativa com atenuação desses transeuntes que diminuem a eficiência na emissão [16].

O objetivo deste trabalho é o estudo foto físico do poli(3-octiltiofeno) preparado por síntese eletroquímica, observando e estudando diversos fenômenos físicos que este material apresenta e, com base nos resultados obtidos propor uma aplicação deste material como camada ativa de uma célula solar orgânica.

Fortalecer o uso da técnica eletroquímica na deposição da camada ativa com um controle da espessura das camadas depositadas. Também analisar as interações intra e intercadeias através das medidas de PL e Raman e a deconvolução de todos os espectros dessas duas técnicas.

Cada vez mais pesquisas abrangendo síntese de polímeros têm-se evidenciado pelos abundantes avanços na produção de novos materiais sintéticos. Várias técnicas de polimerização de monômeros são conhecidas, das quais destacam a síntese química, a síntese eletroquímica e a síntese fotoquímica [17]. O politiofeno por exemplo, é um polímero condutor que pode ser sintetizado pelas 3 técnicas citadas [18, 19, 24]. Os projetos de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos usando como camada ativa materiais orgânicos são realizados buscando como principais metas alcançar um alto valor na eficiência de conversão da energia radiante em elétrica e vice e versa, também métodos de síntese que permitam um melhor controle da deposição do material fotoativo, bem como a facilidade e o baixo custo se comparado ao processo de produção em relação aos materiais inorgânicos.

O transporte de carga em filmes finos de P3OT é dependente do processo inter-cadeia quando esse material é empregado em dispositivos optoeletrônicos. Sendo assim, é extremamente importante ter o controle das camadas e suas espessuras durante o crescimento do filme, bem como a técnica eletroquímica escolhida para síntese, visto que a diminuição da ordem das moléculas proporciona um aumento da produção de fônons e conseqüentemente, prejudica a transferência de cargas foto-excitadas.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para facilitar o entendimento de como os semicondutores orgânicos funcionam, é interessante fazer uma analogia com o conceito de *bandgap* dos semicondutores inorgânicos nessa classe de materiais. A base para compreender este conceito é o comportamento químico do carbono (C), o qual é um elemento químico da tabela periódica, de número atômico 6 e massa atômica 12, pertencente à família IV. O carbono é um elemento base para a vida dos seres vivos e está presente na formação de todos os compostos orgânicos. Além disso, possui seis elétrons distribuídos nas camadas K e L, dois na camada K e quatro na camada L, sendo que a última também pode ser denominada camada de valência e determina a quantidade de ligações que este átomo pode realizar [20]. São conhecidas cinco formas alotrópicas do carbono: diamante, fulerenos, grafite, nanotubos e a mais recente delas, o grafeno; essa última forma, teve seu processo de obtenção descoberto em 2004, pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester na Inglaterra [3], os quais foram premiados com o Nobel de Física em 2010 pela descoberta.

O meio físico encarregado pela condutividade e emissão de luz muda significativamente entre os materiais o qual depende da estrutura eletrônica dos átomos e das moléculas que constituem o material. A princípio, compostos orgânicos são isolantes, porém, quando os elétrons de ligação obedecem a determinadas propriedades estes compostos começam a ter características de um semicondutor, com condutividade entre  $10^{-6}$  e  $10^1 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  [21]. Muitas aplicações na indústria eletrônica e optoeletrônica tem usado esses semicondutores [22], tais como displays (OLEDs), transistores de efeito de campo (OFETs), entre outros.

Diversos tipos de compostos orgânicos com propriedades semicondutoras foram sintetizados nas últimas décadas e, hoje, o desenvolvimento desses materiais têm aplicações tecnológicas e comerciais. Por serem derivados de elementos em abundância na natureza, como carbono e hidrogênio e por apresentarem um baixo custo de produção, essa é uma das vantagens que tornam esses materiais promissores para aplicações na indústria eletrônica e optoeletrônica.

Será apresentado de forma geral neste capítulo a teoria sobre polímeros conjugados, bem como os processos ópticos envolvidos em tais materiais, e isso ajudará na análise dos resultados experimentais.

## 2.1 Polímeros conjugados

Polímeros conjugados são formados por uma cadeia principal contendo ligações simples e duplas alternadamente. Vários polímeros apresentam como característica comum a alternância nas ligações simples e duplas e isso forma uma das muitas classes de polímeros. A figura 2.1.1 mostra a estrutura de alguns polímeros conjugados.

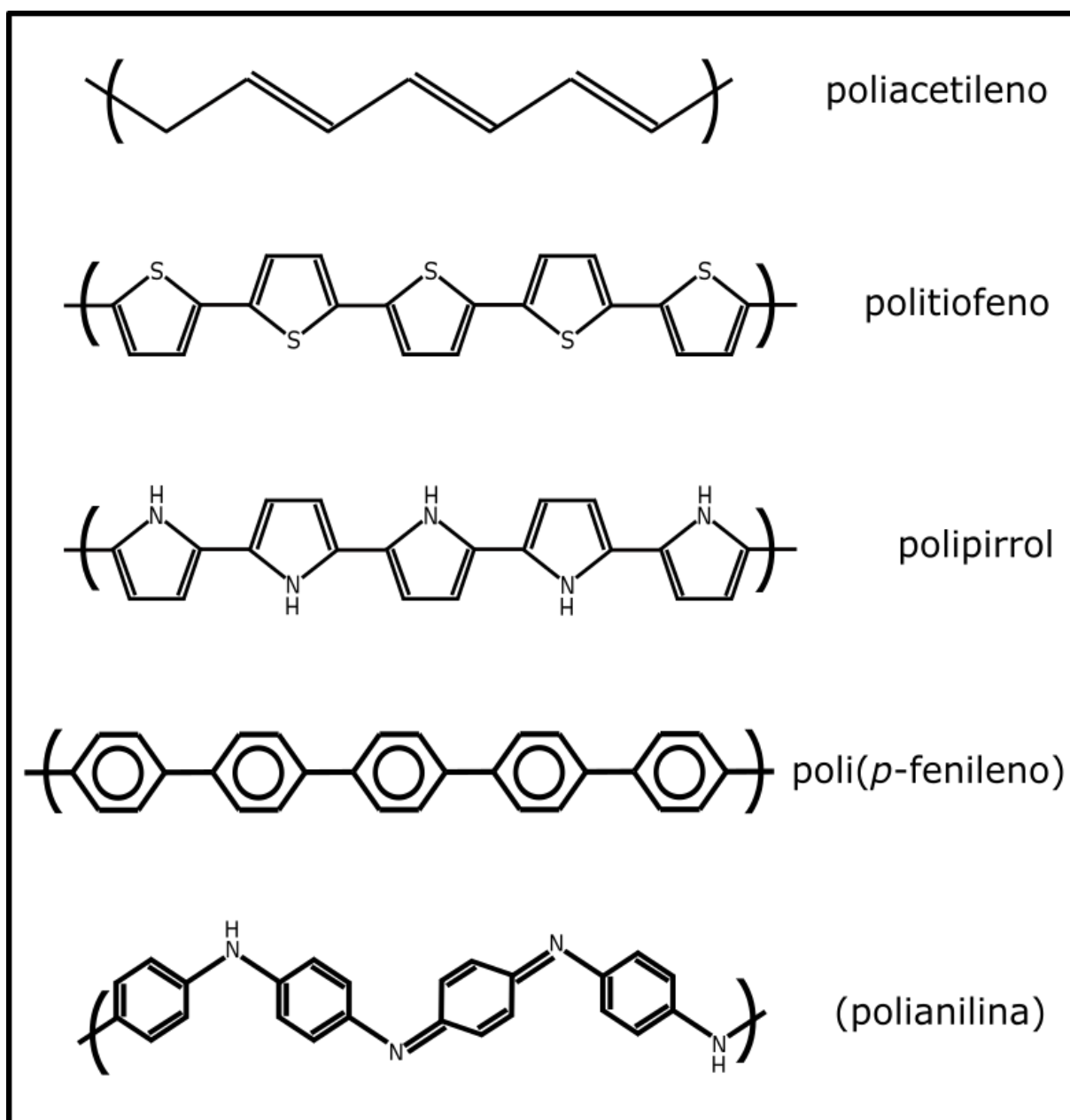
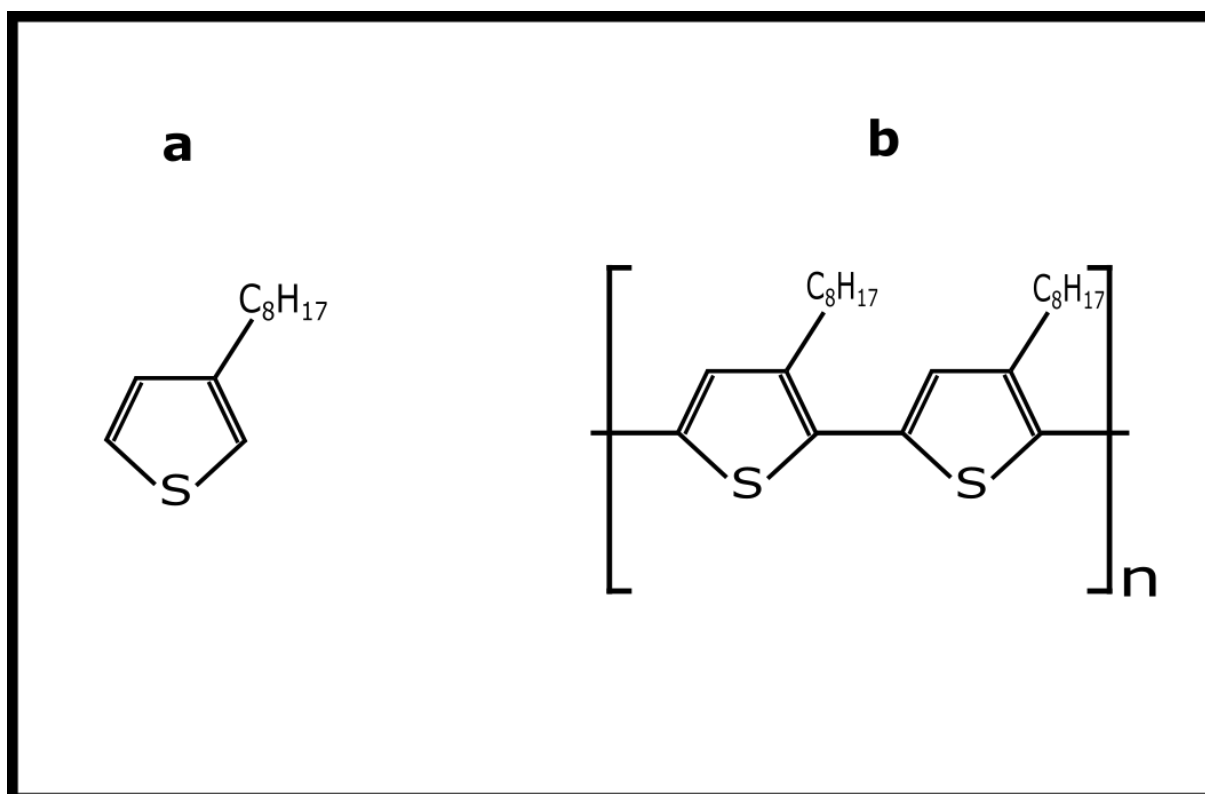


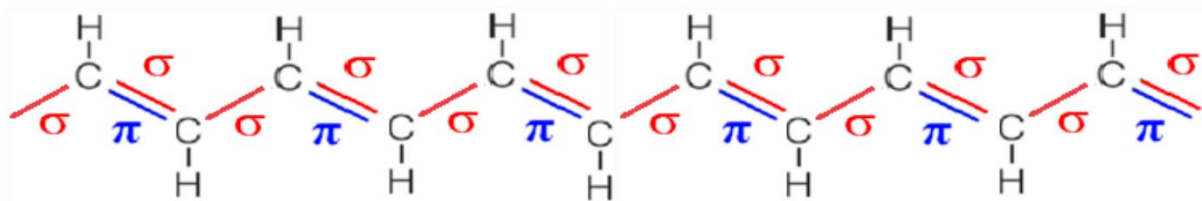
Figura 2.1.1 - Estrutura de alguns polímeros conjugados. Fonte: O autor.

A ligação de várias moléculas orgânicas menores, chamadas de mero, forma uma molécula maior com diferentes comprimentos de conjugação, isto é, comprimentos diferentes são dados pelas quantidades de meros presentes no polímero [21, 23, 24]. A Figura 2.1.2 **a** representa o monômero e 2.1.2.**b** o polímero conjugado.



*Figura 2.1.2- a) Representação da estrutura química de um monômero 3OT e b) representação de um polímero P3OT. Fonte: O autor.*

Essa macromolécula pode apresentar ligações simples ( $\sigma$ ) e ligações duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) de forma alternada entre seus meros, sendo que essa alternância é conhecida como conjugação. Enquanto uma ligação simples (ligação  $\sigma$ ) é forte e contém mais elétrons localizados, a ligação  $\pi$ , é mais fraca e contém elétrons menos localizados como mostra a figura 2.1.3. Isso significa que os elétrons  $\pi$  podem exibir maior mobilidade quando comparados com os elétrons  $\sigma$ , pelo fato de a conjugação resultar na formação de um orbital estendido [25]. Para que a condução possa existir é necessário que os elétrons sejam removidos (ou adicionados) por meio de processos de dopagem, em analogia aos semicondutores inorgânicos [26].



**Figura 2.1.3 - Representação de uma macromolécula mostrando ligações simples e ligações duplas de forma alternada entre os meros. Fonte: O autor.**

Uma classe de materiais com grande potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos possui como principal característica os elétrons  $\pi$  não localizados. Para descobrir a natureza e os mecanismos das transições ópticas nesses materiais se faz necessário um estudo detalhado dos processos radiativos e não radiativos nos polímeros conjugados.

Quanto a sua capacidade de condução de corrente elétrica, os polímeros conjugados podem ser classificados como extrínseco ou intrínseco [27]. O material classificado como extrínseco é aquele que necessita da adição de carga por intermédio da incorporação de outro material em sua estrutura polimérica para se tornar condutor. Quando não há essa necessidade o material é classificado como intrínseco, pois, naturalmente este é capaz de conduzir corrente elétrica. Metais sintéticos são os polímeros com propriedade de condução elétrica [28]. Para explicar o fluxo de carga nos semicondutores orgânicos, normalmente é feita uma analogia aos semicondutores inorgânicos, usando o modelo de bandas de condução e valência e a distância entre elas, ou seja, a energia entre estas bandas, também conhecida no inglês como *bandgap*.

Desde a metade do século XIX, os polímeros conjugados já são conhecidos. Este termo se popularizou com Heeger e Shirakawa no final da década de 70 [29]. O grande interesse e a realização de estudos mais detalhados só começaram a partir de maio de 1977 quando Shirakawa e colaboradores publicaram o artigo intitulado “*Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>*” [30], no qual mostraram que filmes do poliacetileno quando oxidados com vapor de cloro, bromo ou iodo eram  $10^9$  vezes mais condutores que o poliacetileno em sua forma original. O tratamento com halogênios foi chamado de dopagem química em analogia aos semicondutores inorgânicos [21, 30].

## 2.2 Sistemas $\pi$ -conjugados

Para entender os sistemas  $\pi$ -conjugados e, conseqüentemente os polímeros conjugados, é de primordial importância entender alguns conceitos da química do carbono. O carbono é a base de polímeros, fato esse relacionado com suas formas de ligação obtidas pelos processos de promoção e hibridização que ocorre nos orbitais atômicos, o que permitem ligações simples, duplas e triplas. A etapa promoção, antes da hibridização, pode ser ilustrada por um diagrama dos níveis de energia como mostra a Figura 2.2.1.

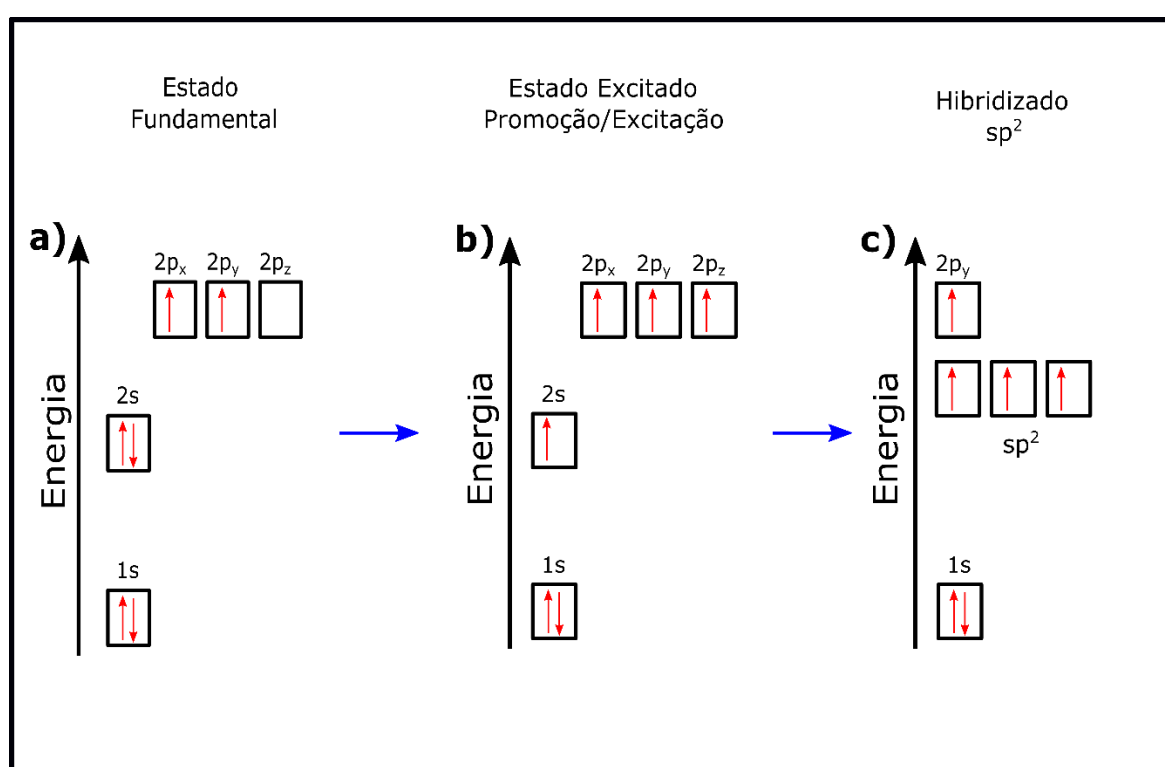


Figura 2.2.1 - a) Diagrama dos níveis de energia no estado fundamental. b) Diagrama dos níveis de energia no estado excitado. c) Hibridização  $sp^2$ . Fonte: Dias, I. F. L. (2012) [2].

Os seis elétrons do carbono são indicados por flechas cada uma representando o spin de cada um dos elétrons distribuídos nos orbitais atômicos, segundo a regra de Pauli [2]. A Figura 2.2.1.b mostra que um elétron do orbital 2s ganha energia e é promovido para o orbital 2p<sub>z</sub>, deixando o átomo excitado e em uma configuração na qual existem 4 elétrons desemparelhados e com menor energia. A hibridização ocorre a partir do átomo excitado que provoca uma “mistura” dos orbitais. A combinação dos orbitais puros gera os orbitais híbridos que resulta no surgimento de novos orbitais atômicos. O carbono pode se exibir hibridizado de três formas dependendo do tipo de ligação da qual participa, hibridização do tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Na

hibridização  $sp^2$  os orbitais híbridos são dispostos no mesmo plano e possui ângulo de 120 graus entre si, além disso, o orbital P puro está situado perpendicularmente a este plano, como ilustra abaixo a Figura 2.2.2.

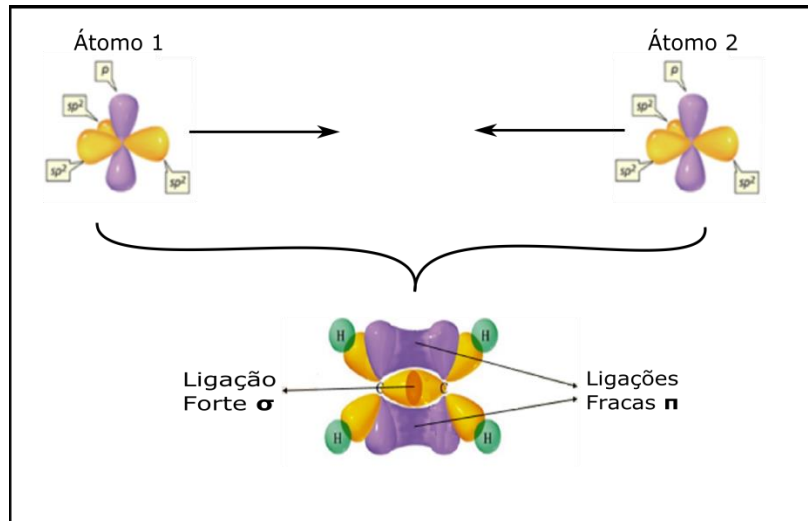


Figura 2.2.2 - Representação da hibridização  $sp^2$  do carbono e da ligação dupla. Fonte: Hilário, F. F. [16].

Cada orbital híbrido forma uma ligação sigma, com outro orbital híbrido do átomo vizinho. A hibridização  $sp^2$  é responsável por formar ligações simples  $\sigma$  e ligações  $\pi$ . Ao contrário da ligação  $\sigma$ , a ligação  $\pi$  é fraca e não localizada. Esta configuração das ligações eletrônicas é responsável pela alternância das ligações simples e duplas e é denominada conjugação, caracterizando assim, o polímero conjugado. Na ligação entre duas moléculas de carbono, os orbitais envolvidos criam dois estados, como representa a Figura 2.2.3.

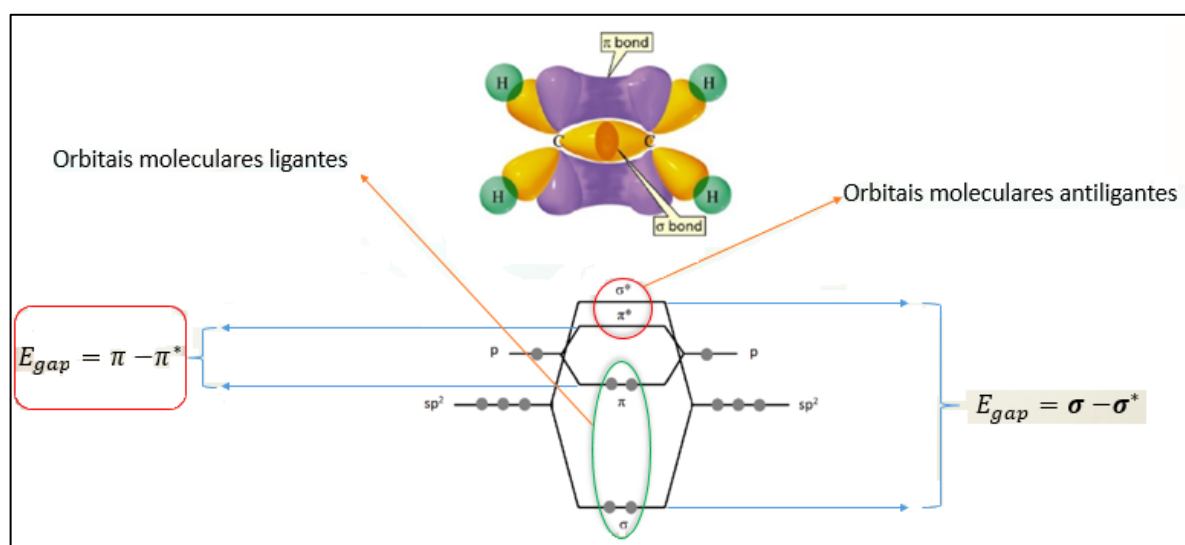
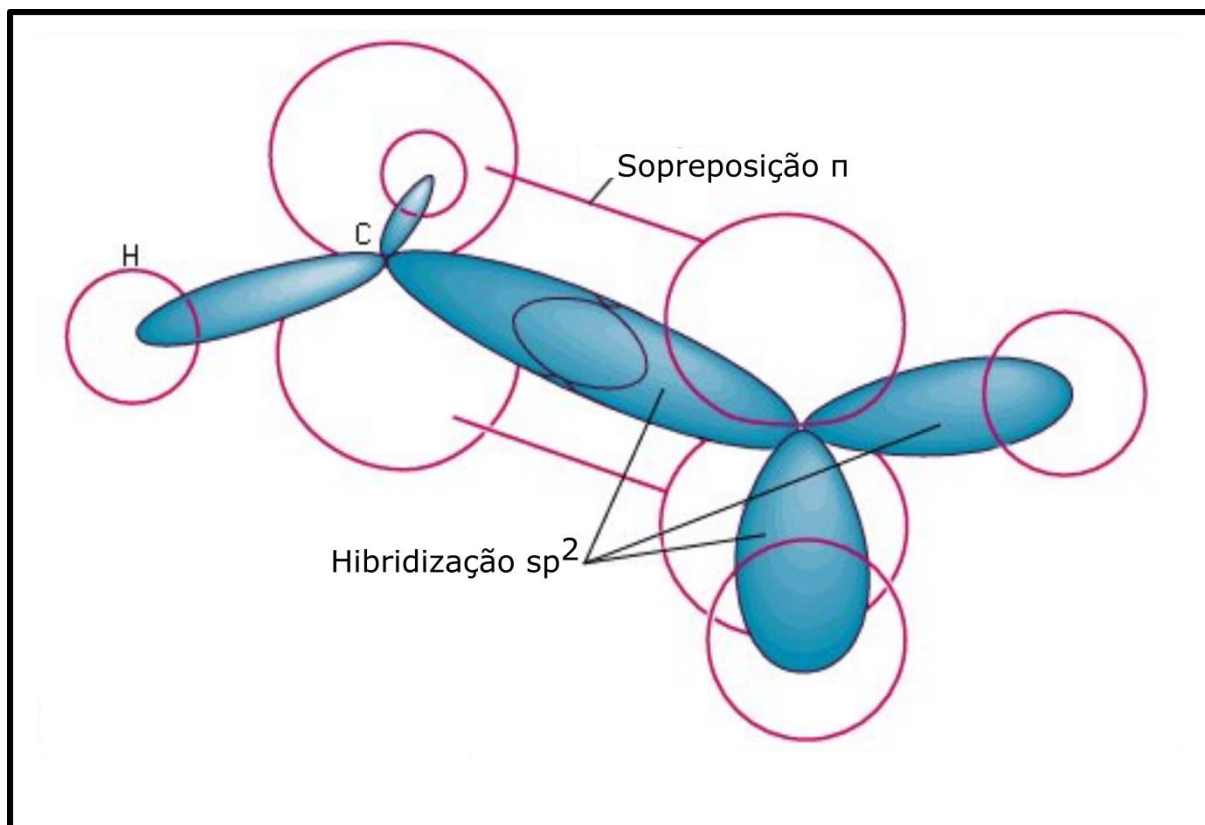


Figura 2.2.3 - Representação da hibridização  $sp^2$  do carbono e da ligação dupla. Fonte: Adaptada de Sá, S. S. (2016) [20].



O primeiro estado está ocupado pelos elétrons, e é denominado orbital molecular ligante. O segundo que é desocupado é denominado orbital molecular antiligante. A diferença de energia entre os orbitais  $\sigma - \sigma^*$ , é muito grande quando comparamos com a diferença de energia  $\pi - \pi^*$ . Devido às características do carbono, temos os polímeros conjugados, que apresentam a alternância de ligações simples e duplas, que são responsáveis pela condutividade deste material. O número de repetições de conjugação é chamado de grau de conjugação. Essa característica é formada devido aos elétrons sigma, relacionados às ligações simples e localizadas, e aos elétrons  $\pi$ , que são relacionados a segunda ligação, e que não são localizadas e formam uma nuvem eletrônica no polímero, que possibilita a condução. A Figura 2.2.4 mostra essa nuvem eletrônica formada no polímero.



*Figura 2.2.4 - Representação da hibridização  $sp^2$  do carbono e da ligação dupla. Fonte: Encyclopaedia britannica, Inc.*

A sobreposição dos orbitais atômicos formam os orbitais moleculares **HOMO** sigla do inglês (*Highest Occupied Molecular Orbital*) – Maior Orbital Molecular Ocupado e **LUMO**, sigla do inglês (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) – Menor Orbital Molecular Desocupado. O HOMO e o LUMO são similares às bandas de valência e condução dos

materiais inorgânicos, respectivamente. Portanto, a diferença de energia entre eles equivale ao *bandgap*, que é a energia necessária para o elétron ser promovido entre as bandas, e que deixa uma vacância no orbital HOMO, o buraco, e o par elétron-buraco dá origem a um éxciton uma quase partícula neutra. A Figura 2.2.5 mostra esta situação em um diagrama de energia.

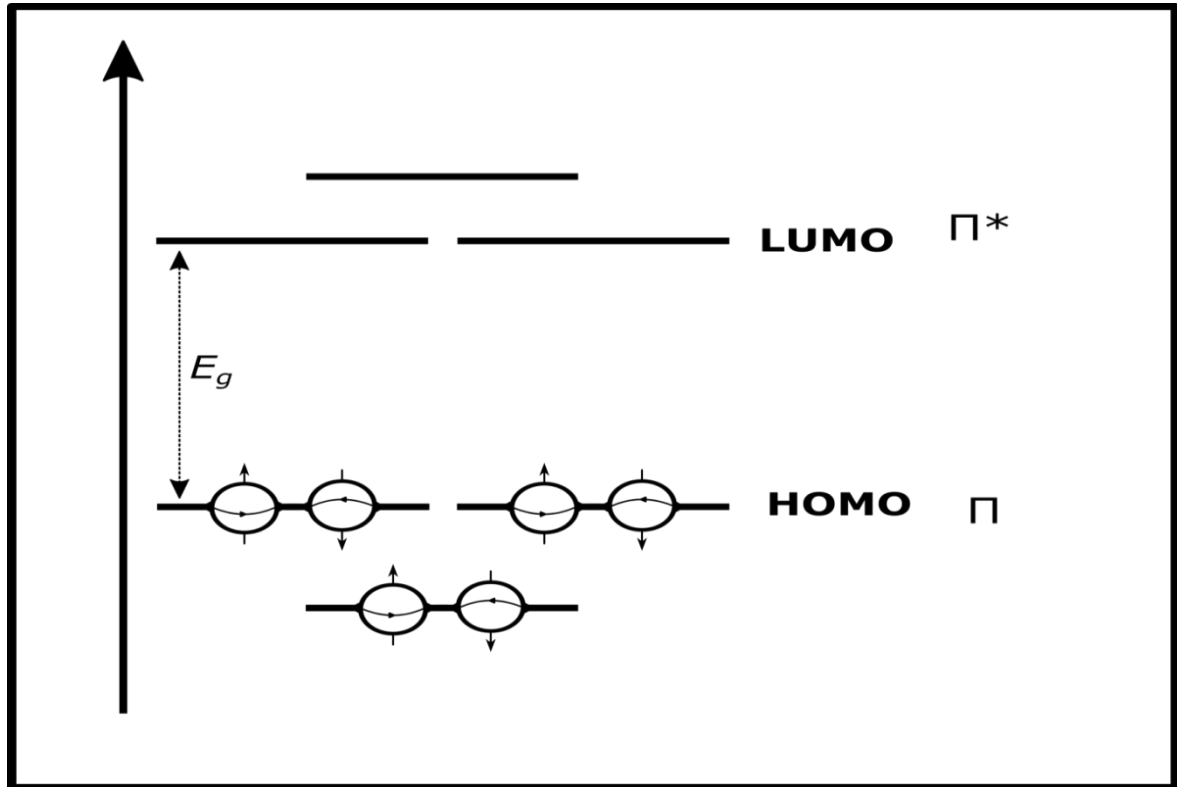
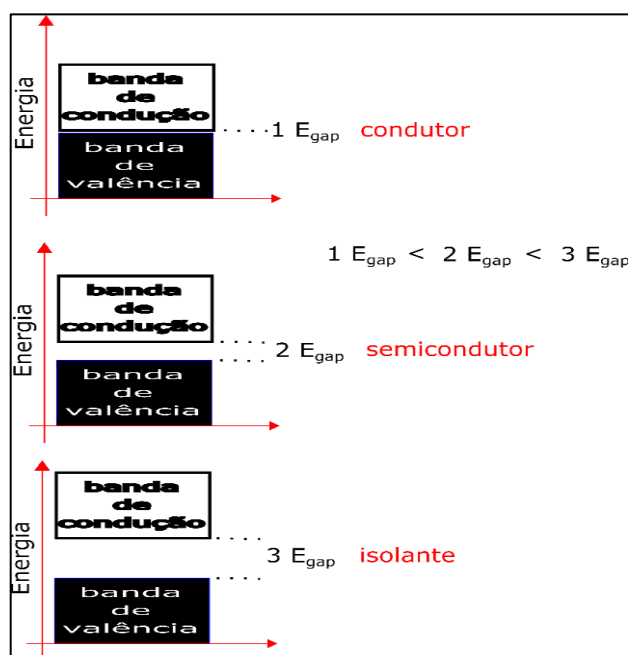


Figura 2.2.5 - Orbitais Moleculares. Fonte: Dias, I. F. L. (2012) [2].

### 2.3 Estrutura eletrônica dos polímeros conjugados

Na Física de Estado Sólido a explicação da condução elétrica é dada pela teoria de bandas. Essa teoria descreve os estados dos elétrons nos materiais sólidos que podem ter valores de energia apenas dentro de determinadas bandas específicas. Esses intervalos de energias permitidos dos elétrons em um sólido são chamados de bandas permitidas. Certas bandas de energia entre duas dessas bandas permitidas são chamadas de bandas proibidas, ou seja, os elétrons não podem acessar essas bandas de energia. A teoria de banda é responsável por explicar muitas das propriedades elétricas dos sólidos e forma a base da tecnologia da eletrônica de estado sólido. As faixas de energias permitidas em um sólido estão relacionadas às energias permitidas discretas. Quando os átomos são reunidos, esses níveis discretos de energia ficam perturbados por efeitos da mecânica quântica, e os muitos elétrons do conjunto de átomos individuais ocupam uma faixa de níveis no sólido chamada de banda de valência. Os estados vazios em cada átomo também se expandem para uma faixa de níveis normalmente vazia, chamada banda de condução, como é mostrado na Figura 2.3.1.

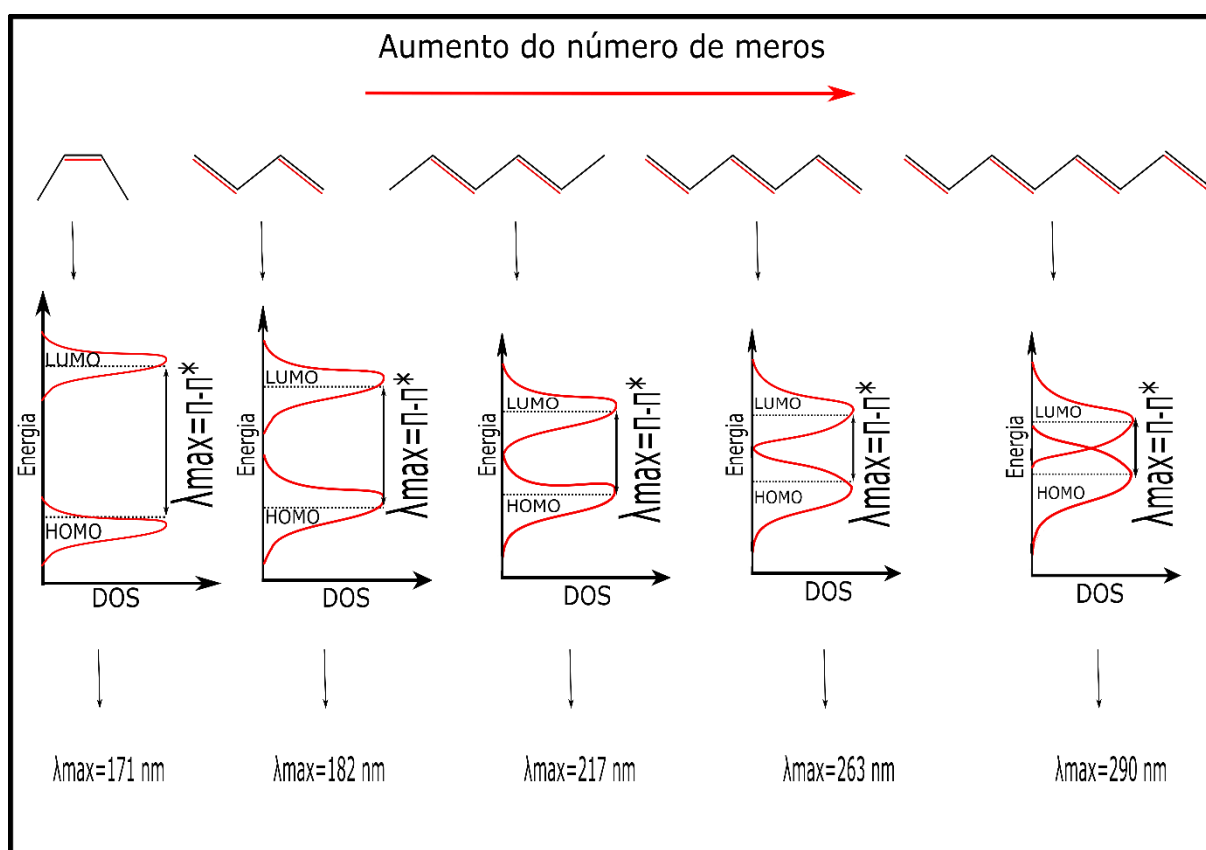


*Figura 2.3.1 - Representação convencional das bandas de energias mostrando as diferenças na energia de gap que separam as bandas de valência e condução e a correspondente classificação dos materiais de baixo para cima em: isolante, semicondutor e condutor. Fonte: O autor.*

Nos sistemas  $\pi$ -conjugados, como no caso dos polímeros, não há a formação de uma rede tridimensional. A interação intermolecular é muito fraca e os elétrons e buracos ficam

confinados praticamente dentro de uma molécula, o que faz com que seus estados eletrônicos dependam muito dos meros e da extensão da conjugação [31, 32].

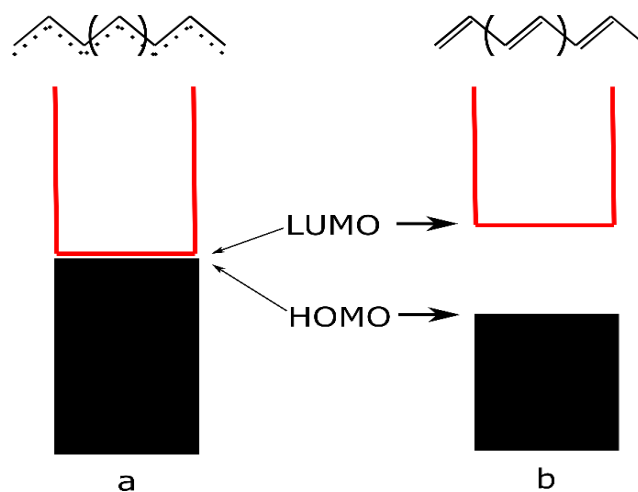
No processo de polimerização, meros com estruturas energéticas de orbitais moleculares iguais (homopolímeros) são colocados em sequência. Os orbitais moleculares dos meros, de modo similar aos orbitais atômicos na formação de uma molécula vão se superpor. Esta superposição dos orbitais moleculares dos meros deve ser considerada no cálculo da estrutura energética dos orbitais moleculares característicos dos polímeros, ou seja, se o número de meros é grande, teremos uma situação similar à formação da estrutura de banda nos semicondutores inorgânicos [2] que é mostrado na Figura 2.3.2.



**Figura 2.3.2 - Esquema do efeito da superposição de orbitais moleculares para diferentes meros. O ( $\lambda_{max}$ ) representa as diferenças entre os níveis de energia dos orbitais moleculares, calculados para cada mero individualmente. Fonte: Adaptada de Dias, I. F. L. (2012) [2].**

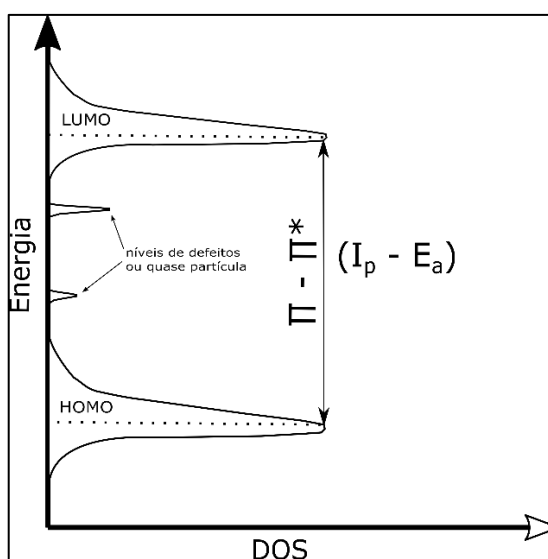
A estrutura eletrônica de sistemas  $\pi$ -conjugados começou a ser esclarecida em meados da década de 1950 através do teorema de Peierls [21, 24, 32, 33]. Peierls estudando o poliacetileno observou que cada grupo CH contribui com um elétron  $\pi$  resultando em uma banda  $\pi$  semipreenchida e, por conseguinte, um material com caráter metálico instável, resultante de uma conformação, com igual espaçamento entre os grupos CH. A dimerização

segundo Peierls faz com que este caráter metálico seja convertido em semicondutor, levando ao aparecimento do *bandgap* entre as sub-bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ , dando origem à banda  $\pi$  ocupada com elétrons e a banda  $\pi^*$  desocupada [34]. A Figura 2.3.3 mostra esta transformação que confere ao poliacetileno um caráter semi-metálico.



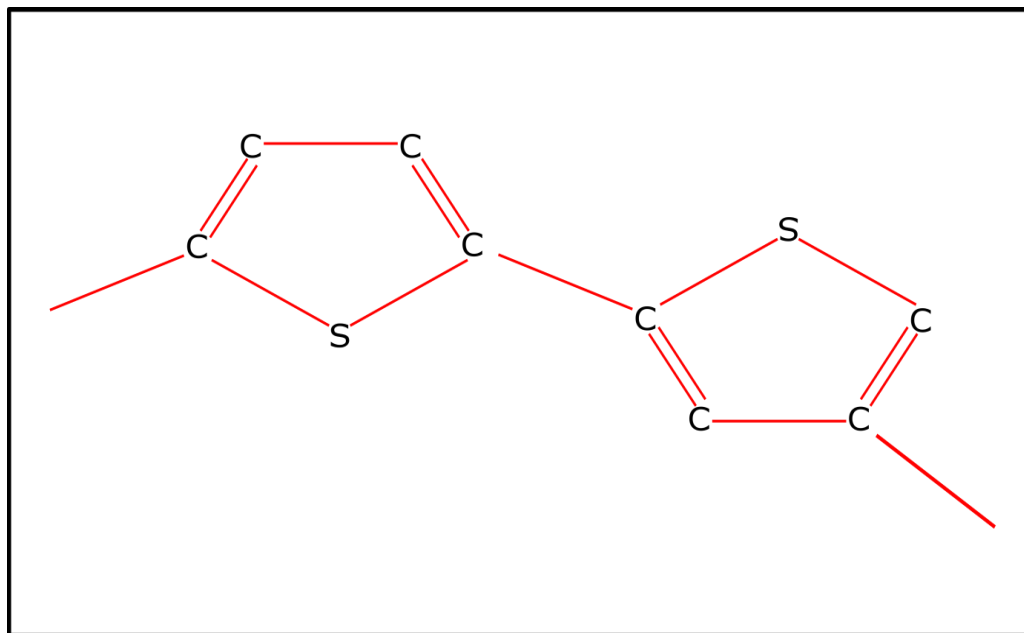
**Figura 2.3.3** – a) Estado degenerado que fornece propriedades metálicas ao polímero. b) De acordo com o Teorema de Peierls o estado representado em a é instável, transformando na forma mais estável com ligações alternadas em simples e duplas. Fonte: O autor.

Não existe um valor bem definido do *bandgap* para materiais orgânicos em comparação aos inorgânicos [35]. Cadeias segmentadas compõem um filme polimérico, sendo assim, o *bandgap* é uma média dos valores das diferenças de energia  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$  de cada segmento conjugado [36, 37], como mostra a Figura 2.3.4.



**Figura 2.3.4** - Densidade de estados gaussiana em função da energia de um semicondutor orgânico.  $I_p$  é o potencial de ionização e  $E_a$  é afinidade eletrônica. Fonte: Adaptada de Dias, I. F. L. (2012).

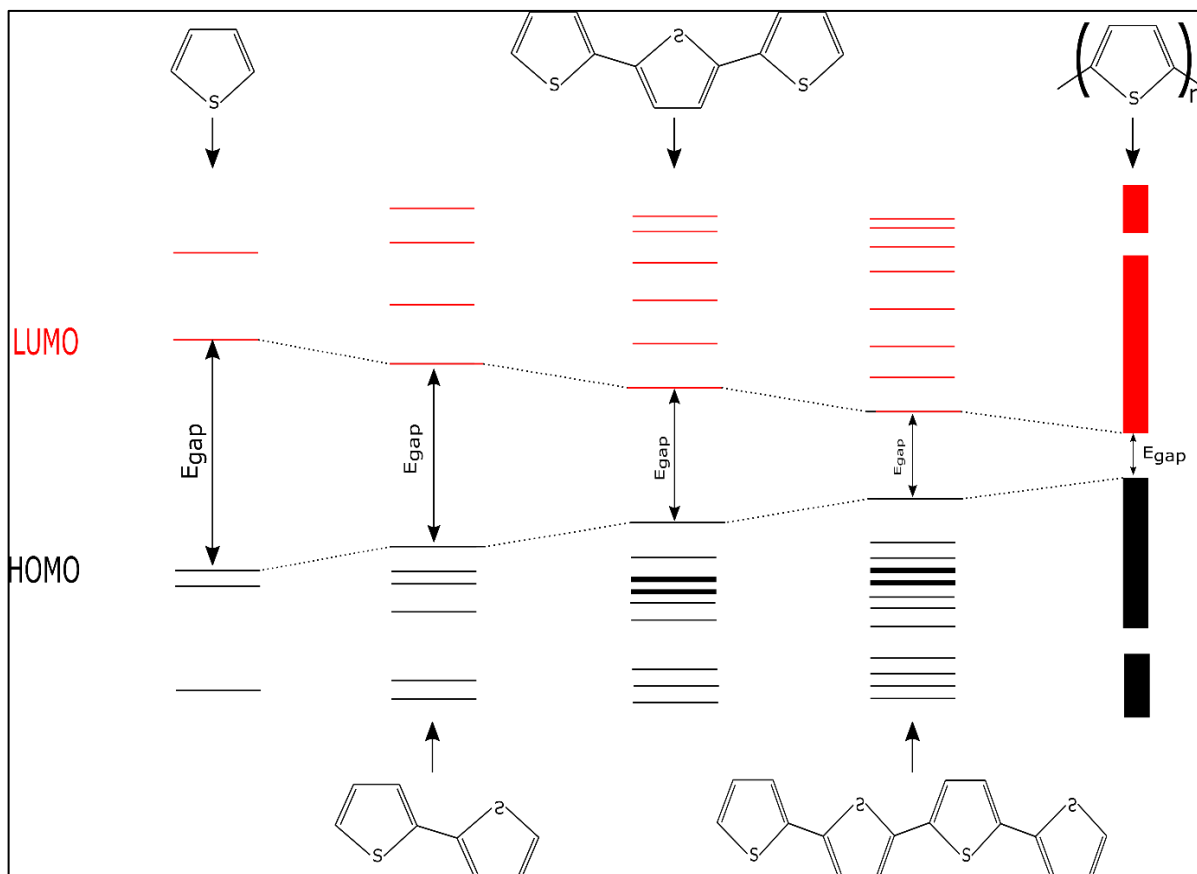
Para o politiofeno, que possui quatro átomos de carbono em cada mero, quando há interação entre os orbitais  $2p_z$  adjacentes, são criados quatro diferentes níveis de energia para os elétrons  $\pi$ . A Figura 2.3.5 ilustra dois meros de tiofeno interligados.



*Figura 2.3.5 - Representação do politiofeno que possui quatro átomos de carbono em cada mero. Fonte: O autor.*

Com base na teoria de orbital molecular, a combinação linear dos orbitais atômicos  $p_z$  faz surgir os orbitais moleculares ocupados  $\pi$  (ligantes) e os orbitais moleculares desocupados  $\pi^*$  (antiligantes). Entretanto, os orbitais  $sp^2$  também origina orbitais moleculares ocupados  $\sigma$  (ligantes) e os orbitais moleculares desocupados  $\sigma^*$  (antiligantes) o qual é muito energético e precisa de elevados níveis de energia para ser atingido e, sendo assim, esses não contribuem para as propriedades semicondutoras dos polímeros [2, 21, 36].

Se o número de conjugação da cadeia polimérica for aumentado, isso provoca a elevação da quantidade de níveis energias associadas aos orbitais moleculares  $\pi$  e  $\pi^*$  e, também a diminuição da diferença de energia entre eles. Estes dois motivos fazem com os níveis de energia passem a ter valores muito próximos [21, 38], conforme mostra a Figura 2.3.6.

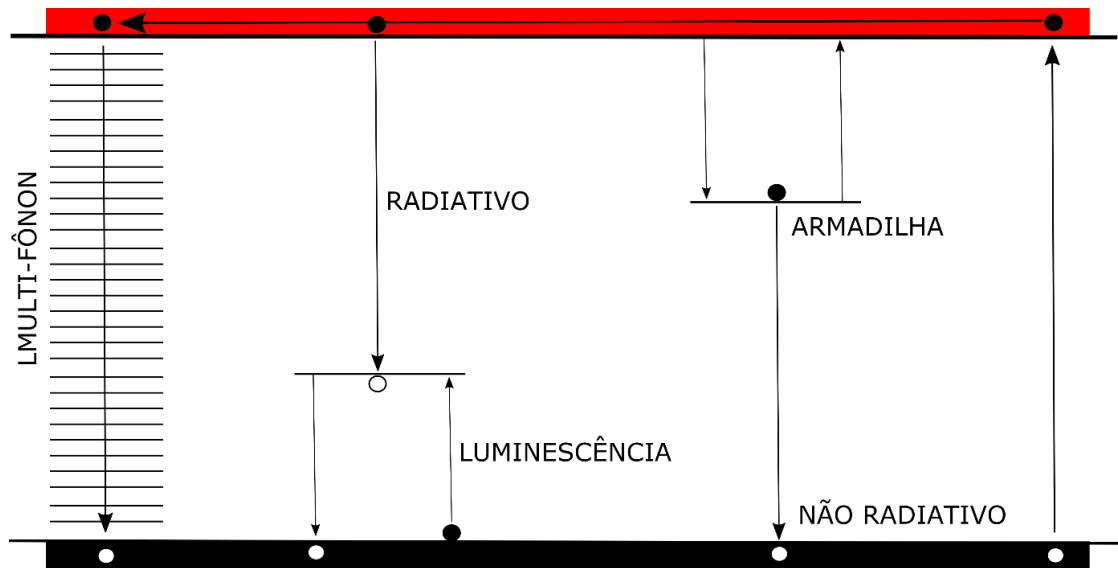


**Figura 2.3.6 - Diagrama de energia mostrando a interação entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  e a formação de uma estrutura de bandas (HOMO, orbital mais alto ocupado e LUMO, orbital mais baixo desocupado) conforme uma molécula de tiofeno aumenta sua conjugação  $\pi$  durante a polimerização. Fonte: O autor.**

No estado fundamental os elétrons estão emparelhados nos orbitais moleculares de mais baixa energia, tendo, dessa forma, um orbital de mais alta energia na banda de valência. Na banda de condução existe um orbital molecular de menor energia (a diferença de energia entre esses dois orbitais é conhecida como  $E_{\pi-\pi^*}$  e é equivalente ao *bandgap* dando um caráter semicondutor ao polímero). A recombinação destes portadores de carga pode resultar na produção e propagação de energia eletromagnética, a luminescência.

O tempo de vida para estes estados é muito curto, ou seja, a energia ganha na excitação é emitida rapidamente, pois os processos de emissão de energia radiativos onde uma molécula converte a energia de excitação pela emissão de um fóton [39] e não radiativos (no qual a energia é transferida para vibrações, rotações e translações das moléculas vizinhas [39]). A magnitude de cada processo é determinada pela estrutura da cadeia excitada e da interação desta com sua vizinha, ou seja, a importância de cada processo depende da estrutura molecular envolvida [39, 41]. Na Figura 2.3.7, são mostrados os canais radiativos e não radiativos que competem entre si no processo de relaxação da molécula excitada. Entre o processo radiativo (luminescência), são mostrados outros canais não radiativos de (mecanismo Förster) [21, 36,

38, 42] ou de cargas (tunelamento) [40] e aqueles intermediados pelos estados vibracionais (multifônons) [21, 37, 43] ou pelos defeitos moleculares.

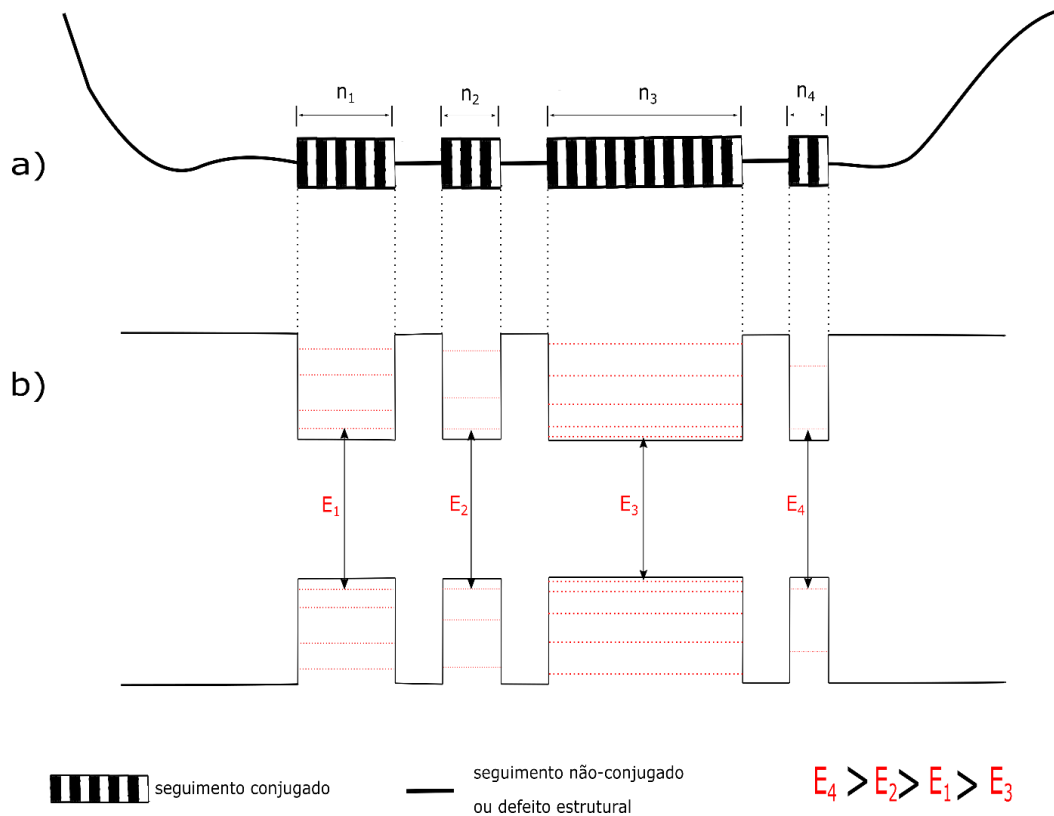


*Figura 2.3.7 - Representação de processos radiativos e não radiativos no diagrama de BV e BC. Fonte: Adaptada [22].*



## 2.4 Modelo físico

Neste trabalho estudamos um sistema polimérico que pode ser representado por um polímero com uma distribuição de segmentos conjugados com diferentes comprimentos de conjugação. Supondo que cada cadeia polimérica possui um grau de conjugação ( $n$ ) diferente, podendo ocorrer quebra de conjugação nesta cadeia, provocados por defeitos estruturais e torções da cadeia principal [21, 39, 45]. Para representar as cadeias que formam o sistema conjugado, um modelo físico é proposto. Esse modelo é composto por segmentos conjugados com diferentes graus de conjugação (estados não localizados dependentes de  $n$ ), ligados entre si por segmentos não conjugados ou defeitos estruturais [21, 46]. A Figura 2.4.1 mostra como é essa representação.



**Figura 2.4.1 - Representação para o modelo físico: a) representação conformacional da quebra de conjugação de uma cadeia polimérica envolvendo segmentos conjugados e não conjugados (onde  $n$  representa o grau de conjugação). b) associação da representação conformacional. Fonte: Therézio, E. M. (2009).**

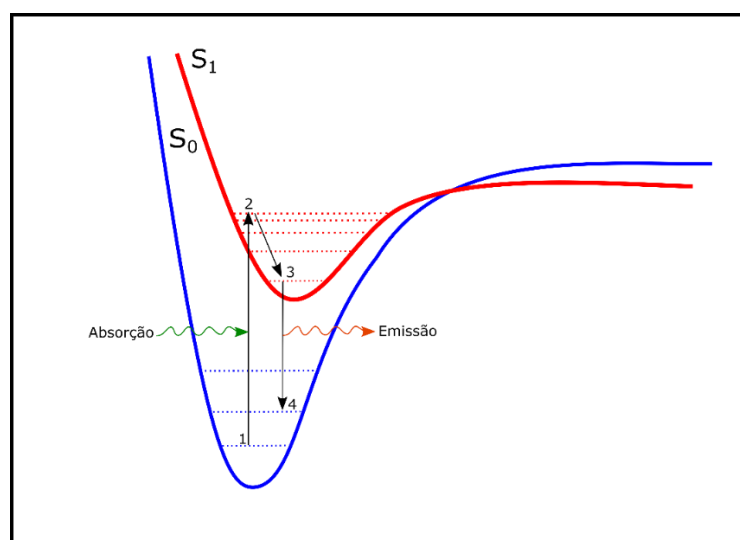
A estrutura energética associada a cada segmento conjugado da cadeia polimérica é equivalente à descrição de poços quânticos quase unidimensionais. Dessa forma, o confinamento dos portadores nesses segmentos, a região espacial finita, é similar a um poço quântico quase unidimensional. E com isso, as funções de onda que representam esses

portadores (elétrons  $\pi^*$  e buracos  $\pi$ ) devem satisfazer as condições de contorno estabelecidas pelo poço quântico, o que faz com que os estados de energias desses portadores sejam discretos [2, 21, 36, 39, 47].

A descrição energética de uma cadeia polimérica com seus segmentos de tamanhos diferentes pode ser correspondente a poços quânticos quase unidimensionais como mostrado na Figura 2.4.1. Os portadores de carga ficam presos nos diferentes poços quânticos, cada qual com sua estrutura característica de níveis de energia discretos. A estrutura eletrônica é modulada ao longo da cadeia, resultando em espectros de absorção e luminescência muito largos.

## 2.5 Propriedades foto-físicas de polímeros conjugados

Com a excitação das moléculas conjugadas, surgem processos fotofísicos que são importantes no estudo dos polímeros conjugados para que possam ser aplicados em optoeletrônica e eletrônica orgânica [2]. A foto física de materiais orgânicos é determinada por todos os processos envolvidos na relaxação energética de um estado molecular excitado por meio da absorção de fótons, sejam estes processos radiativos ou não-radiativos [2]. Os princípios fundamentais para o estudo das transições energéticas entre os vários níveis de energia dos sistemas  $\pi$ -conjugados serão discutidos nesta seção. Neste tipo de estudo é primordial o conceito de diagrama de energia potencial usado para facilitar o entendimento dos processos de absorção e de emissão em moléculas conjugadas. A Figura 2.5.1 mostra um diagrama genérico da excitação e a emissão de energia em uma molécula.

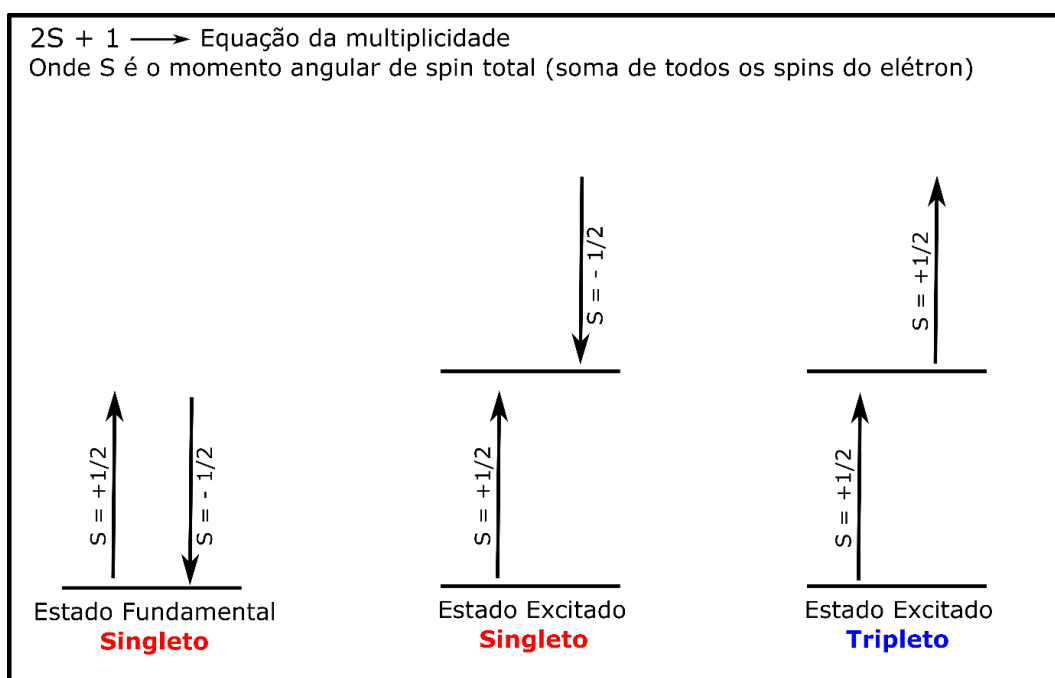


**Figura 2.5.1 - Níveis vibrônicos nos estados eletrônicos e das transições de Franck-Condon (absorção 1-2 e emissão 3-4). Fonte: Adaptada de Dias, I. F. L. (2012).**

A Figura 2.5.1 mostra a energia potencial, o estado fundamental e o primeiro estado excitado de uma ligação química em um diagrama de configuração com coordenadas generalizadas  $Q$ , representando a distância interatômica média dos elementos da molécula. Os processos 2-3 e 4-1 em linhas tracejadas são devidos a interação do elétron com os possíveis modos vibracionais do sistema. O processo de relaxação 2-3 define o deslocamento em energia entre os espectros de absorção e emissão (*Stokes shift*). As transições ópticas entre os dois estados moleculares (absorção 1-2 e emissão 3-4), representadas por setas verticais, são as transições que caracterizam o princípio de Franck-Condon [2, 21, 40].

## 2.6 Processos intramoleculares

O estado singlete  $S_0$  (estado em que os elétrons estão emparelhados com spins opostos) é o estado fundamental de quase todas as moléculas orgânicas. A promoção de elétrons da banda  $\pi$  para a banda  $\pi^*$  é causada pela absorção de luz através dos sistemas  $\pi$  conjugados. Se no estado excitado não ocorrer mudança de spin, esse estado criado é um estado singlete, denominado  $S_n$  ( $S_0, S_1, S_2, \dots$ ). Porém, existe a possibilidade de surgirem estados tripletos  $T_n$  ( $T_0, T_1, T_2, \dots$ ). Em um estado triplete o elétron que é promovido, tem mudança na sua multiplicidade de spin e isso cria um estado em que os elétrons estão desemparelhados. Os estados singletos e tripletos são mostrados na figura 2.6.1.



*Figura 2.6.1 – A figura mostra o estado fundamental singlete, os estados excitados singlete e triplete, sendo estes estados configurados pelas possíveis posições dos spins dos elétrons. Fonte: Adaptada de Dias, I. F. L. (2012).*

Além disso, cada estado eletrônico está associado a níveis vibracionais. Os vários processos radiativos e não radiativos para a relaxação de uma molécula que podem ocorrer nos estados excitados, podem ser observados na Figura 2.6.2.

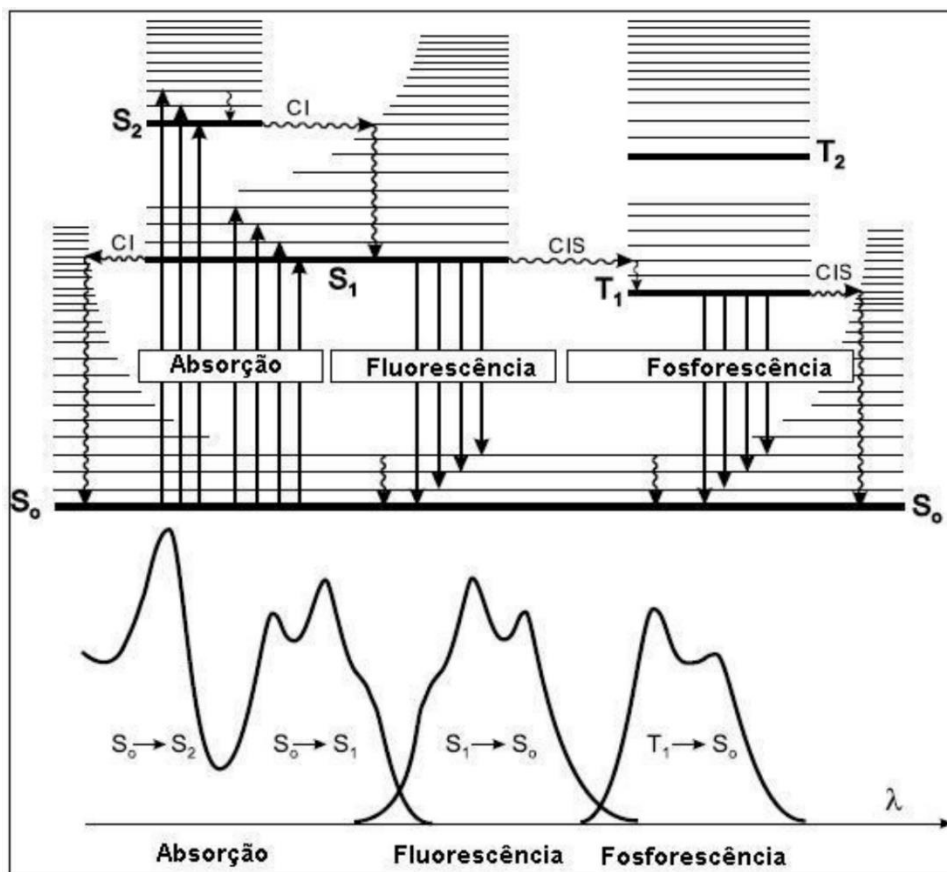


Figura 2.6.2 - Diagrama de Perrin-Jablonski e a ilustração da posição relativa dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Fonte: Dias, I. F. L. (2012).

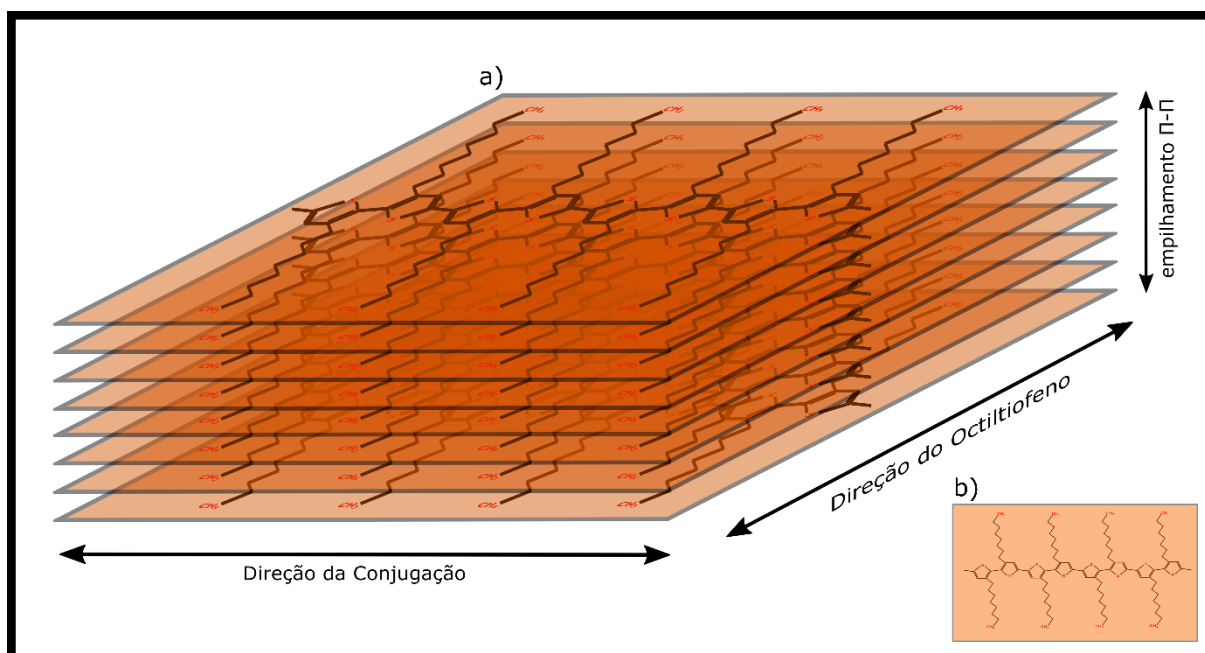
Os principais processos radiativos e não radiativos que podem ocorrer na relaxação de uma molécula excitada são: relaxação vibracional, fluorescência, multifônons e fosforescência. Como mostra a Figura 2.6.2, após a absorção de um fóton pela molécula, a etapa é muito rápida, da ordem de ( $10^{-15}$  s) [2, 21, 41], com relação a todos os outros processos.

A relaxação vibracional dos portadores excitados para o estado singlete excitado de mais baixa energia S<sub>1</sub> ou S<sub>2</sub>, também é um processo muito rápido, da ordem de ( $10^{-13}$  s) [40]. Este processo é conhecido como conversão interna (CI) e leva para um estado de baixa energia, porém com mesma multiplicidade de spin [21, 40]. Nesse estado excitado existe a possibilidade de ocorrer relaxamento para o estado fundamental radiativamente através da fluorescência, ou não radiativamente, via processo multifônons (CI) e essas ocorrências são competitivas entre si. Pode ocorrer também, a possibilidade de um cruzamento inter-sistema (CIS), que cria um estado tripleto excitado T<sub>1</sub>. Nesta situação, a multiplicidade de spin é invertida através da interação spin-órbita [40, 48, 49]. Através de processos de CI o estado tripleto excitado decai para o estado tripleto excitado de mais baixa energia T<sub>1</sub>, a partir desse estado ainda excitado, o estado fundamental S<sub>0</sub> pode ser atingido novamente via processo radiativo de fosforescência ou

fluorescência (após sofrer um novo processo CIS), e de processos radiativos [8, 26]. Devido ao grande tempo de vida da fosforescência sua eficiência é pequena. O tempo de vida da fosforescência está entre  $10^{-16}$  s e 1 s [40]. A Figura 2.6.2 mostra uma relação dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência, onde a fosforescência sofre um deslocamento para maior comprimento de onda (menor energia) em relação à fluorescência, que também é deslocada para maior comprimento de onda em relação ao espectro de absorção.

## 2.7 Processos intermoleculares e a transferência de energia em polímeros conjugados

Filmes poliméricos finos são feitos de várias camadas e cadeias sobrepostas, sendo que as forças do tipo Van der Waals as mantêm juntas. O surgimento de processos intra e intercadeias surgem por causa dessa proximidade [2]. A Figura 2.7.1 ilustra essa situação.



**Figura 2.7.1 – a) Vista em três dimensões representando a sobreposição de várias cadeias poliméricas de P3OT. O entrelaçamento das cadeias e sua proximidade permitem o surgimento de processos intra e intercadeias. b) Vista em duas dimensões representando uma camada de P3OT. Fonte: O autor.**

Os processos radiativos e não-radiativos que ocorrem nos polímeros que são constituídos de macromoléculas, se dividem em processos intramoleculares (dentro de uma mesma molécula) e intermoleculares (entre diferentes moléculas). As considerações para os processos foto físicos realizadas na seção anterior que explicam os processos intramoleculares estão limitadas a uma molécula. No entanto, para os sistemas  $\pi$ -conjugados é possível ocorrer diferentes processos intermoleculares não radiativos que disputam eficientemente com os processos radiativos e não-radiativos intramoleculares. Nos polímeros conjugados ocorre um efeito conhecido como difusão espectral. Isso ocorre devido à transferência de energia de segmentos de menor conjugação para segmentos de maior conjugação de forma não-radiativa [7]. Para explicar esse efeito usaremos o mecanismo de Förster e a migração por deslocamento [42, 50].

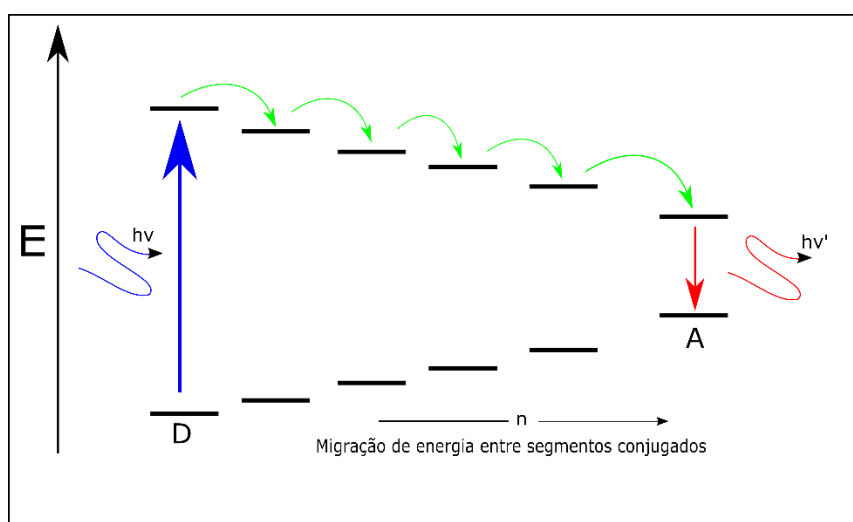
Uma molécula excitada precisará doar sua energia para retornar ao seu estado fundamental e para isso acontecer necessitará doar essa energia para outra molécula vizinha. A

molécula excitada é denominada doadora e a molécula vizinha aceitadora. É a migração ou transferência de energia que é conhecida como mecanismo Föster [42]. Uma equação 2.7.1 de uma forma geral, pode mostrar como funciona esse mecanismo de transferência de energia denominado Föster.



na qual  $D^*$  representa uma molécula doadora excitada e  $A$  representa uma molécula aceitadora no estado fundamental.

A Figura 2.7.2 mostra um esquema da transferência de energia de moléculas de menor comprimento de conjugação (maior energia) para moléculas de maior comprimento de conjugação (menor energia) [21].



**Figura 2.7.2 - Representação da transferência de energia Föster entre moléculas conjugadas com diferentes graus de conjugação. Fonte: O autor.**

Depois da excitação óptica, a molécula excitada pode transferir energia para a molécula vizinha com maior grau de conjugação. Em consequência disso, a energia recebida faz com essa molécula passe para o estado excitado, podendo transferir energia para outra molécula de maior grau de conjugação, e assim por diante. Existirá uma determinada molécula na qual a probabilidade de acontecer a transferência de energia será menor que a probabilidade de recombinação radiativa ou não-radiativa, podendo ocorrer a emissão de luz [21, 26, 50].

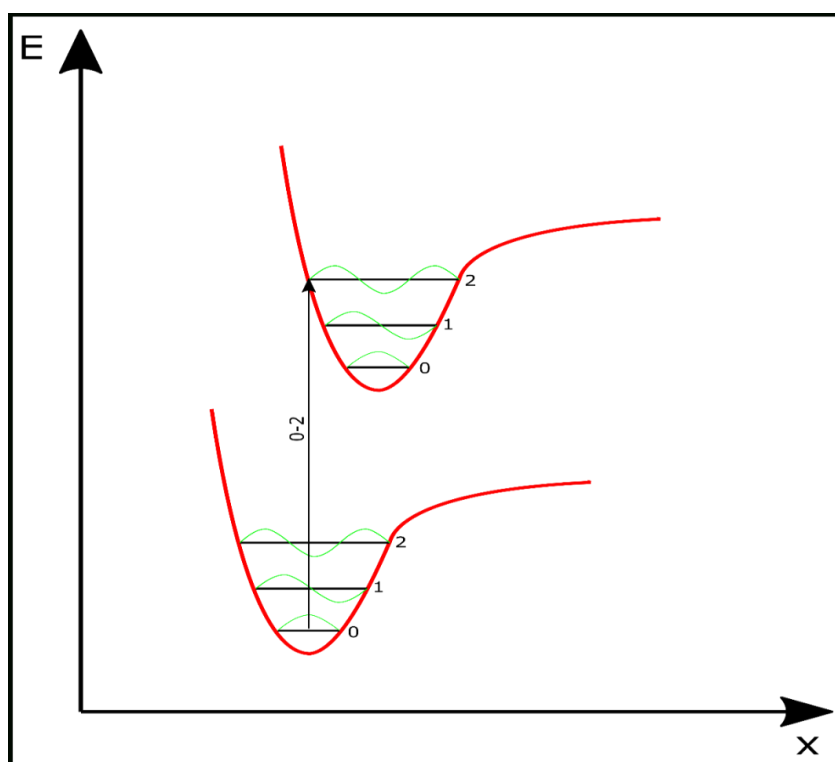
A migração por deslocamento (ou migração “*hopping*”) consiste no tunelamento dos portadores entre moléculas de diferentes comprimentos de conjugação, existindo dessa forma a superposição das funções de onda do estado inicial e final. Por esse motivo o mecanismo de



Föster (que não exige superposição das funções de onda) é mais aceito como sendo o responsável pelo processo de difusão espectral [51].

## 2.8 Princípio de Frank-Condon e o diagrama de energia potencial

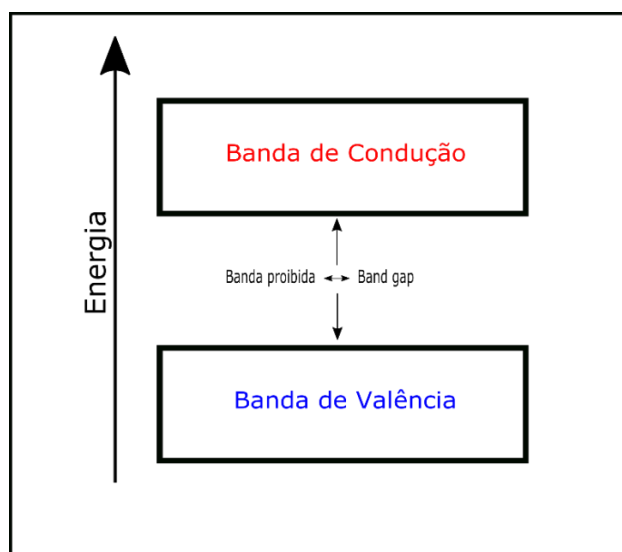
Quando uma molécula absorve um fóton, isso promove um elétron a um estado eletrônico mais elevado e em geral é acompanhada de uma transição de estado vibracional. Devido à grande diferença entre as massas do núcleo e elétrons, os núcleos podem ser considerados estáticos em relação à escala de tempo das transições eletrônicas, ocorrendo então as transições verticais. Com o elétron em um nível eletrônico mais energético, os núcleos irão reagir a esta nova configuração mudando para um estado vibracional diferente [40]. A promoção de um elétron da banda  $\pi$  para a banda  $\pi^*$  é muito mais rápida se comparada ao tempo característico das vibrações moleculares. Esta é a característica principal que norteia o princípio de Frank-Condon, que pronuncia: Em virtude de os núcleos serem muito mais pesados do que os elétrons, uma transição eletrônica ocorre com rapidez muito maior do que os núcleos podem responder [40]. Portanto, isto resulta nos estados denominados de estados de Frank-Condon, e as transições entre esses estados são conhecidas como transições verticais, como representa a Figura 2.8.1.



*Figura 2.8.1 - Diagrama de energia potencial esquematizada em função de  $x$  (configuração molecular de uma molécula diatômica), mostrando a transição vertical na absorção. Fonte: Therézio, E. M. (2009).*

## 2.9 Absorção e Emissão

A excitação de um elétron de um estado de mais baixa energia (banda de valência) para um estado de mais alta energia (banda de condução), com diferença de energia igual à energia do fóton incidente é um processo conhecido como absorção de luz. A Figura 2.9.1 mostra esse processo através do modelo de bandas.



*Figura 2.9.1 - Representação do modelo de bandas para um semicondutor. Fonte: O autor.*

O modelo dos orbitais moleculares é mais comumente usado para representar os semicondutores orgânicos. O processo de absorção de luz para um semicondutor orgânico pode ser descrito como a excitação de um elétron do orbital molecular  $\pi$  (banda  $\pi$ ) para o orbital molecular  $\pi^*$  (banda  $\pi^*$ ). Estes orbitais são também denominados orbitais ligantes e orbitais antiligantes, respectivamente [21, 40, 52].

A espectroscopia de absorção na região do UV-visível é uma técnica de caracterização que permite a análise dos estados eletrônicos e fornece informações sobre os sistemas  $\pi$  conjugados. Uma das técnicas mais empregadas, por causa da sua robustez, custo relativamente baixo, os procedimentos envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação é a espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético. Geralmente, técnicas de fotoluminescência e eletroluminescência são usadas para estudar os mecanismos de emissão radiativa.

## 2.10 Luminescência: fluorescência, fosforescência

Luminescência é o fenômeno que é responsável pela emissão de luz ultravioleta, luz visível ou luz infravermelha de uma espécie eletronicamente excitada [21, 40, 52]. A palavra luminescência, deriva do Latim (lúmen - luz), e descreve todos os fenômenos que envolvem a emissão de luz [40, 52]. A Tabela 2.10.1 mostra uma variedade de tipos de luminescência.

**Tabela 2.10.1 - Os vários tipos de fotoluminescência [16].**

<b>Fenômeno</b>	<b>Modo de Excitação</b>
<b>Fotoluminescência</b>	Absorção de luz (fótons).
<b>Radioluminescência</b>	Radiação ionizante (raios-x, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ).
<b>Cátodoluminescência</b>	Raios catódicos.
<b>Eletroluminescência</b>	Campo elétrico.
<b>Termoluminescência</b>	Aquecimento.
<b>Quimiluminescência</b>	Processos químicos (oxidação).
<b>Bioluminescência</b>	Processos biológicos.
<b>Triboluminescência</b>	Fricção e forças eletrostáticas.
<b>Sonoluminescência</b>	Ultrasons.

A luminescência apresenta dois casos particulares: a fluorescência e a fosforescência. De uma forma geral, a fluorescência e a fosforescência se diferenciam pelo tempo de recombinação dos portadores excitados e envolvem conversões inter-sistemas [21, 40, 52].

O médico espanhol Nicolas Monardes em 1565 observou o fenômeno da fluorescência, enquanto relatos históricos mostram que o fenômeno da fosforescência foi observado por Vincenzo Cascariolo em 1602 [21]. Quando a radiação espontaneamente emitida cessa em um intervalo de tempo curto depois da radiação de excitação desaparecer esse fenômeno é chamado de fluorescência. Na fosforescência, a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempo longos depois da excitação [40, 52].

## 2.11 Fluorescência

A fluorescência envolve a absorção molecular de fóton, que provoca a emissão de um fóton de comprimento de onda maior (menor energia). A diferença de energia entre a absorção e a emissão é devido aos processos de relaxação de energia não-radiativa que pode ser rotacional, vibracional. Quando uma molécula absorve um fóton, o elétron dessa pode sofrer uma transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado. A excitação é descrita como.



e a emissão é dada como:



onde  $S_0$  é o estado fundamental,  $S_1$  é o estado excitado. A molécula no estado excitado pode relaxar por uma série de caminhos diferentes, geralmente competitivos entre si. Enquanto a molécula se encontrar neste estado excitado, existe a possibilidade de ocorrências das seguintes situações: pode sofrer uma desativação não-radiativa (relaxação vibracional), por causa disso a maioria das moléculas não são fluorescentes, pode ocorrer a emissão de fóton de luz (fluorescência) e pode passar por uma transição para um estado tripleto e desativar através da fosforescência.

Baseado no diagrama de Perrin-Jablonski, como mostrado na Figura 2.6.2, a Figura 2.11.1 detalha essas ocorrências de ativação e desativação de uma molécula fotoativa. Pode-se notar que a emissão de fóton do estado  $S_1$  para o estado  $S_0$  é chamada de fluorescência.

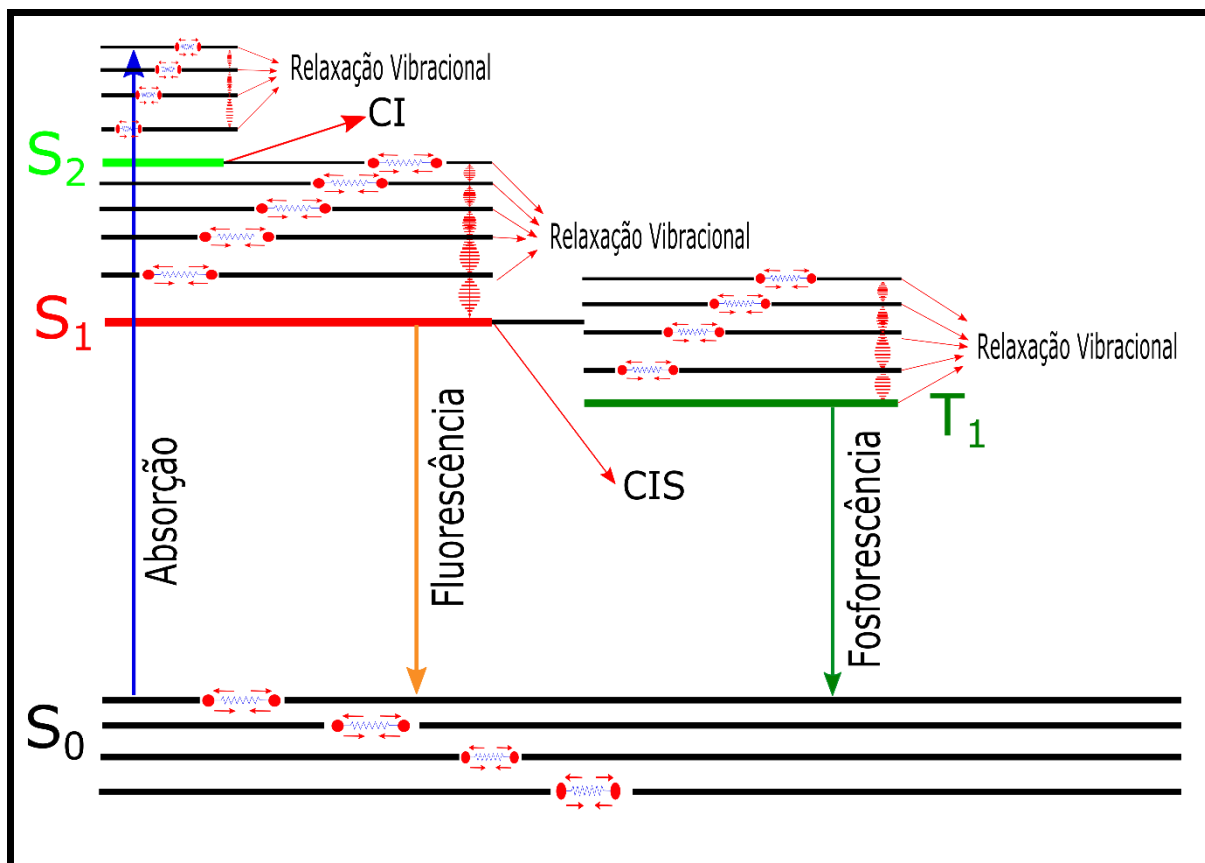


Figura 2.11.1 - Diagrama de Perrin-Jablonski mostrando as relaxações vibracionais, a conversão interna e a fluorescência. Fonte: O autor.

A transição 0-0 normalmente é a mesma para a absorção e fluorescência. Entretanto, o espectro de fluorescência apresenta comprimentos de onda maiores (menor energia) que o espectro de absorção. Isto é devido à “perda” de energia no estado excitado por relaxação vibracional. A diferença entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo da fluorescência é chamado de deslocamento Stokes [21, 36, 40, 52].

As interações de ressonância entre estruturas aromáticas tais como dois anéis de fenil em poliestireno sulfonado por exemplo, gera uma força fraca intermolecular formada a partir de atrações entre os elétrons  $\pi$  das duas unidades aromáticas. Os excímeros (molécula formada a partir de duas espécies, pelo menos, um dos quais tem camada de valência completamente ocupada por elétrons) envolvendo tais estruturas aromáticas dão uma forte fluorescência [53, 57]. Conhecer a fundo como funciona os mecanismos dos fenômenos da luminescência é muito importante, pois permite a caracterização de materiais para contribuir com o desenvolvimento de novas tecnologias, a exemplo a fotônica. Para isso são usadas espectroscopias. A espectrofluorimetria é um exemplo, pois permite medir a fluorescência de estruturas químicas de fluoróforos. Um espectro de emissão pode, por exemplo, ser deslocado para o azul se o grupo fluorescente for aumentado em uma proteína, bicamada lipídica ou membrana natural [57]. Por

outro lado, pode sofrer um deslocamento para o vermelho se um dado grupo fluorescente de uma proteína for estendido. Sendo assim, é possível medir com alta sensibilidade a fluorescência de espécies fluoróforas.

É muito importante notar que o primeiro fluoróforo conhecido foi o quinino, que foi o responsável por estimular o desenvolvimento dos primeiros espectrofluorômetros que apareceram em 1950, durante a Segunda Guerra Mundial [58]. O interesse maior era produzir medicamentos antimaláricos, através do quinino que era a substância que continha o princípio ativo antimalárico.

Em uma molécula no estado excitado vários processos podem ocorrer, como exemplo, transferência de energia através da ressonância. Esse processo ocorre sempre que o espectro de emissão de um fluoróforo, chamado de doador, sobrepõe ao espectro de absorção de outra molécula vizinha, denominada aceitador [59]. Essa sobreposição é ilustrada na figura 2.11.2.

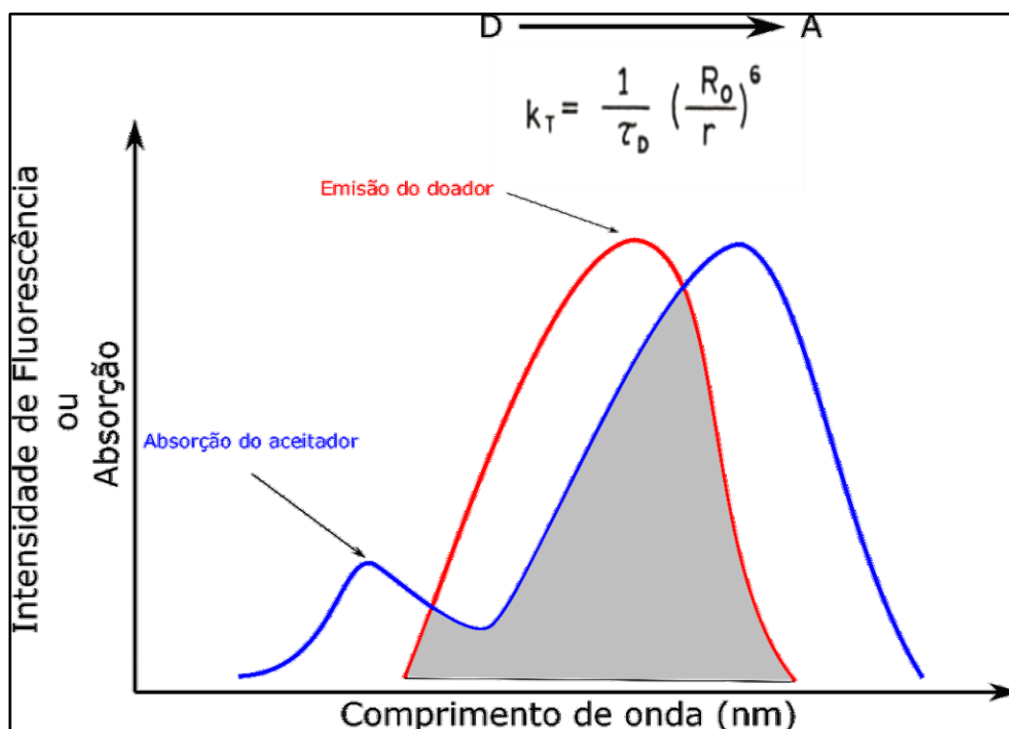


Figura 2.11.2 – A figura representa um acoplamento devido a uma interação dipolo-dipolo entre o aceitador e o doador. Fonte: O autor.

O doador e o aceitador são acoplados por uma interação dipolo-dipolo. O alcance da transferência de energia é determinado pela distância entre o doador e o aceitador, e a área da sobreposição entre os espectros [59]. Por comodidade, a sobreposição espectral mostrada na figura 2.11.2, é descrita em termos da distância Foster ( $R_0$ ). A taxa de transferência de energia  $K_T(r)$  é dada por:

$$k_T(r) = \frac{1}{t_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (2.11.3)$$

onde  $r$  é a distância entre o doador ( $D$ ) e o aceitador ( $A$ ) e  $t_D$  é a vida útil do doador na ausência de transferência de energia. A eficiência da transferência de energia para um único par doador-aceitador em relação a uma distância fixa é dada por:

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (2.11.4)$$

Portanto, a extensão da transferência depende da distância ( $r$ ). Satisfatoriamente, a distância Foster é comparável em tamanho às macromoléculas biológicas: 30 à 60 Å. Dependendo da vida útil do doador, a difusão pode aumentar a extensão da transferência de energia para além do previsto pela equação da taxa de transferência de energia  $K_T(r)$  [59-60].

Dois tipos de medições de fluorescência podem ser largamente classificados. Estado estacionário e resolvido no tempo. A mais comum das medições é a de estado estacionário. São aquelas realizadas com excitação e emissão constantes [59-60]. A amostra é iluminada com um feixe de luz contínuo e a emissão é capturada. Devido a escala de tempo em nanosegundos da fluorescência, medições em estados estacionários são mais executadas. Rapidamente o estado estacionário é alcançado quando a amostra é exposta a luz no primeiro instante da excitação.

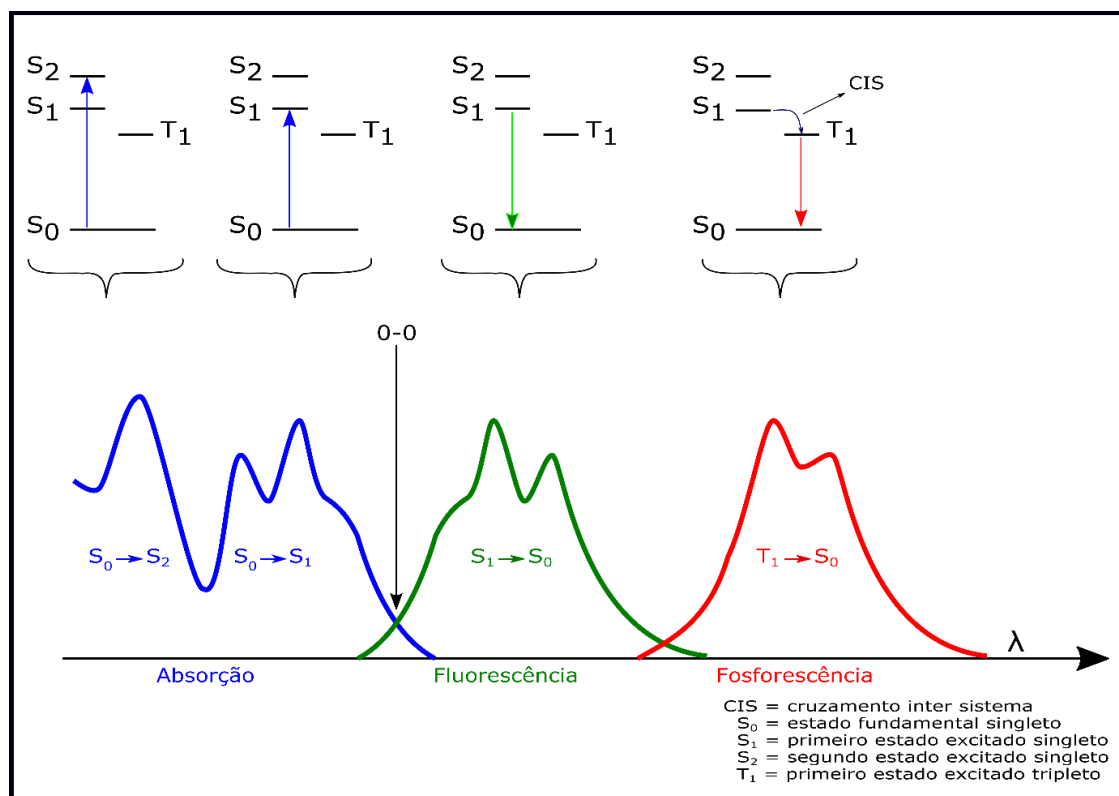
Um outro tipo de medição, conhecido como medição da fluorescência resolvida no tempo, é utilizado para medir decaimentos de intensidade ou decaimentos de anisotropia. Para esse tipo de medição, a amostra é exposta a um pulso de luz, onde a largura do pulso é normalmente menor do que o tempo de decaimento da emissão da amostra. A diminuição da intensidade da emissão da amostra é detectada por um sistema de alta velocidade que permite que a intensidade ou anisotropia seja medida na escala de tempo em nanosegundos [33, 59-60].

É essencial entender a relação entre as medições em estado estacionário e resolvidas no tempo. Na medição de estado estacionário é meramente uma média dos fenômenos resolvidos no tempo sobre a queda de intensidade da emissão da amostra. Na fluorescência, muitas informações referentes a amostra podem ser acessadas por medições resolvidas no tempo ou com o uso da técnica chamada de Elipsometria de emissão [60, 63].



## 2.12 Fosforescência

Para o desenvolvimento de biossensores, emissores de luz orgânicos e célula solar fotovoltaica orgânica, o fenômeno da fotoluminescência molecular é bastante utilizado. Um dos exemplos, são os trabalhos relacionados a elementos sensores compostos pelas metaloporfirinas, imobilizadas em matrizes poliméricas de PVC (cloreto de polivinila) [60]. Métodos de transdução são aplicados a detecção dos tempos de vida de fosforescência exibidos por luminóforos. Certas moléculas são capazes de absorver energia a partir da incidência de uma radiação eletromagnética adequada [60-63]. Essas moléculas quando excitadas, depois de um certo tempo, voltam ao estado fundamental, mas para isso acontecer é liberada uma certa energia na forma de fóton. A radiação visível e a radiação ultravioleta próxima, podem provocar essa transição eletrônica das moléculas, enquanto a radiação de micro-ondas estimula o seu movimento de rotação, e a infravermelha causa um aumento na vibração molecular. Na faixa dos raios X ou ultravioleta curto, provocam ionização e rompimento das ligações moleculares [61-62]. Muitas das substâncias luminescentes são excitadas na faixa do UV ao azul, enquanto suas emissões estão na faixa do vermelho ao infravermelho [63]. O relaxamento das moléculas do estado tripleto ao estado fundamental pode ser alcançado tanto por conversão interna (não-radiativa) quanto por fosforescência (radiativa). As emissões de estados tripletos (ou seja, fosforescência) apresentam vida útil mais longa do que a fluorescência. Estas emissões de longa duração ocorrem em escala de tempo de  $10^{-3}$  segundos para amostras orgânicas e  $10^{-5}$  segundos à  $10^{-7}$  segundos para espécies que contêm metais [63]. Esta diferença entre a fluorescência e a fosforescência está associada ao fato de que ela envolve uma transição eletrônica proibida por spin. Além disso, a região espectral de fosforescência é sempre deslocada para o vermelho em comparação a fluorescência, devido à relativa estabilidade do estado tripleto em comparação ao estado singleto. Isso pode ser melhor entendido visualizando a figura 2.12.1.



**Figura 2.12.1** - A figura mostra a diferença que está associada ao fato que envolve uma transição eletrônica proibida de spin entre a fluorescência e a fosforescência. Fonte: Referência [56].

Os processos não-radiativos nos estados tripletos aumentam exponencialmente com uma diminuição das energias do tripleto (energia de *gap*). Portanto, a fosforescência é mais difícil de ser observada quando os estados tripletos estão presentes em níveis de energia muito baixos. Também é frequentemente mais fácil observar a fosforescência a temperaturas mais baixas onde a deterioração térmica é ainda mais inibida [62].

O comportamento dos estados energéticos de uma molécula, podem ser entendidos através de diagrama de energia potencial como mostrado na Figura 2.8.1. A transição do estado T<sub>1</sub> (Tripleto) para o estado S<sub>0</sub> (Singleto) é chamada de emissão radiativa fosforescente. Isso acontece devido à relaxação vibracional dos portadores excitados para o estado tripleto T<sub>1</sub>. Porém, a probabilidade desta recombinação acontecer à temperatura ambiente é muito pequena [21, 40, 52]. Do contrário, à baixa temperatura a fosforescência é mais facilmente observada. Nessas condições, o tempo de vida do estado tripleto, pode ser mais elevado e a evidência da fosforescência pode ser observada por mais tempo, segundos, minutos ou até horas [40, 52]. O espectro de fosforescência apresenta o seu máximo com comprimento de onda maior (menor energia) se comparado ao espectro de fluorescência. Isso acontece devido ao nível vibracional ser mais baixo no estado tripleto T<sub>1</sub> em relação ao nível vibracional no estado singleto S<sub>1</sub> [21, 40, 51]. A facilidade com que configurações de spin não degenerados podem ser lidos em

semicondutores orgânicos, considerando simplesmente a relação entre a fluorescência e fosforescência, sugere uma infinidade de aplicações futuras e promete manter o ambiente da eletrônica orgânica em pleno desenvolvimento [63]. Um exemplo de aplicação que está avançando muito, está na fabricação de OLEDs que utilizam dopantes fosforescentes por terem tempos de vida relativamente curtos e alta eficiência de luminosidade. O primeiro emissor tripleto que satisfizes estes critérios para ser incorporado em OLED foi a platina octaetilporfirina (PtOEP) [63-64]. A Figura 2.12.1 mostra o fenômeno da fosforescência e o grande tempo gasto para ocorrer o processo de relaxação em relação à fluorescência.

## 2.13 Fotoluminescência (PL)

A emissão de luz por um material depois da absorção de um fóton com energia  $h\nu$  é conhecido como fenômeno da fotoluminescência (PL). Em se tratando de polímeros conjugados, para entender melhor a PL usamos o modelo dos orbitais moleculares ou bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ , como mostrado na Figura 2.13.1.

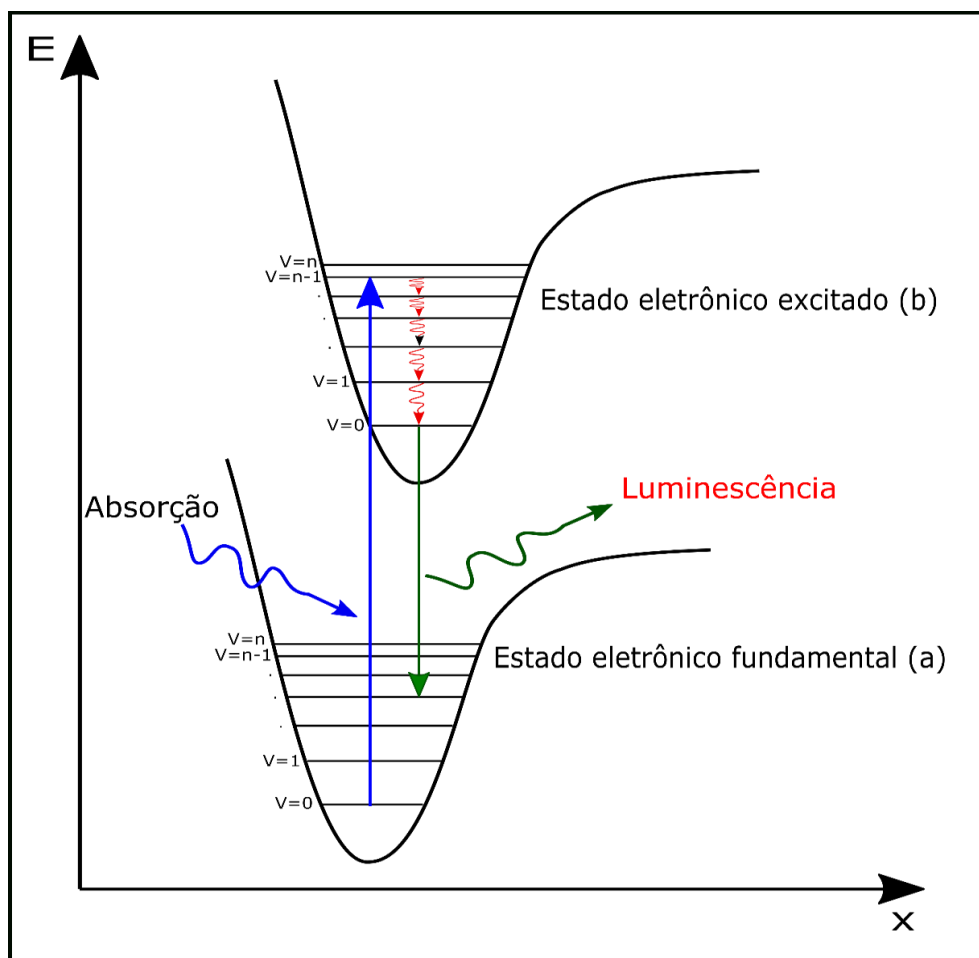


Figura 2.13.1 - Sequência de etapas que levam a luminescência nos polímeros conjugados. Fonte: O autor.

A Figura 2.13.1 mostra o diagrama de energia potencial em função da coordenada normal  $x$  (posição relativa dos átomos da molécula), tanto para o estado eletrônico fundamental curva (a) como para o estado excitado curva (b). A baixas temperaturas, os elétrons estão no estado eletrônico fundamental (a) e no estado vibracional fundamental ( $v = 0$ ). Como o movimento dos elétrons é muito mais rápido que o movimento dos núcleos, as transições entre os estados eletrônicos devem manter a mesma coordenada normal  $x$  (transições verticais). Assim, a absorção se dá do estado fundamental  $a_0$  para o estado excitado  $b_n$  que possibilita a

transição vertical. Do estado  $\mathbf{b}_n$  o elétron relaxa rapidamente, através da interação com os fônons, para o estado vibracional ( $n=0$ ) do estado eletrônico excitado (b):  $\mathbf{b}_0$ . Do estado excitado  $\mathbf{b}_0$  o elétron pode fazer a transição para o estado  $\mathbf{a}_n$  (transição vertical) emitindo a energia correspondente à diferença de energia entre esses níveis na forma de radiação eletromagnética, gerando a luminescência [2, 21, 52].

Os fenômenos que envolvem a luminescência devida à excitação óptica são observados na PL. Além disso, como a PL envolve processos não destrutivos o uso dessa técnica espectroscópica é bastante disseminado. Neste trabalho foram utilizadas várias técnicas para a caracterização da amostra que é um polímero semiconductor entre elas a técnica de espectroscopia de PL.

## 2.14 Interação elétron-fônon, pólaron e bipólaron

Uma transição metal-isolante pode ser induzida pela interação entre o elétron e os modos vibracionais da rede, que são denominados fônons [52, 53-55]. O transporte de carga entre cadeias poliméricas é realizado a partir das variações no sistema que pode mudar dependendo da estrutura do material. A principal causa que determina a condutividade do material é a morfologia do sistema [2, 21]. O Pólaron é gerado quando íons de cargas opostas das moléculas se movimentam e uma perturbação é gerada e um campo de polarização passa a afetar o movimento dos elétrons na molécula causando uma forte distorção (polarização) na cadeia. Cada íon da cadeia exerce uma força nos íons vizinhos, e essa força pode ser comparada a uma força elástica e isso pode gerar potenciais elásticos por toda a rede e a interação entre todos esses potenciais elásticos é que geram os modos vibracionais que são característicos da rede, denominados fônons [56]. Os elétrons desse material quando excitados, podem interagir com os íons, esses elétrons irão deformar a rede e perturbará os fônons da cadeia, e a consequência disso será a deformação da rede que aumentará a energia de interação entre o elétron e a rede [21]. O Pólaron é uma deformação na cadeia, onde se tem uma única carga associada a ele e pode se comportar como portador de carga, onde a interação entre elétrons e fônons resulta na distorção (polarização) da cadeia. Essa distorção ou polarização está associada ao aumento das ligações simples e a diminuição das ligações duplas, como mostra a Figura 2.14.1.

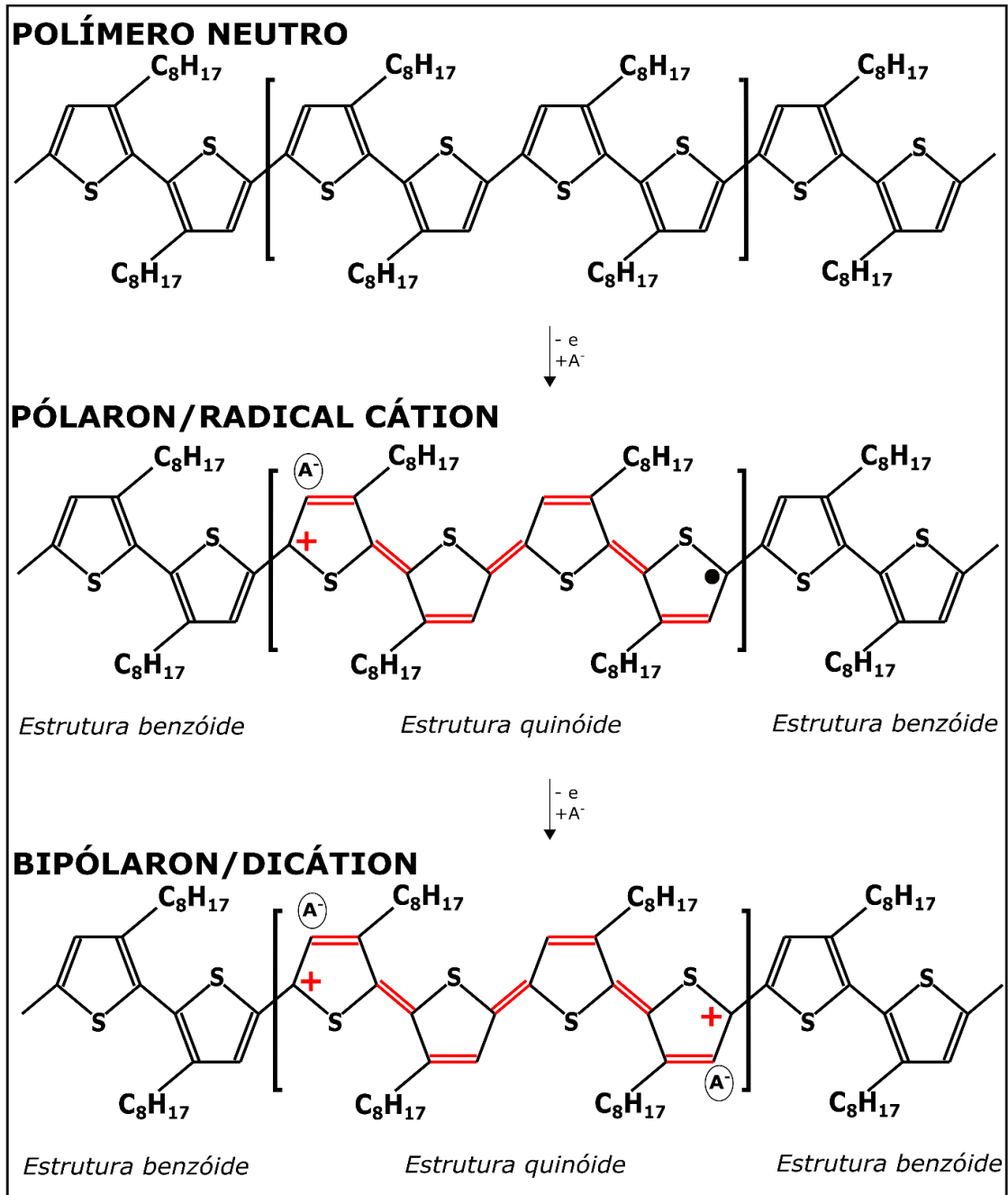
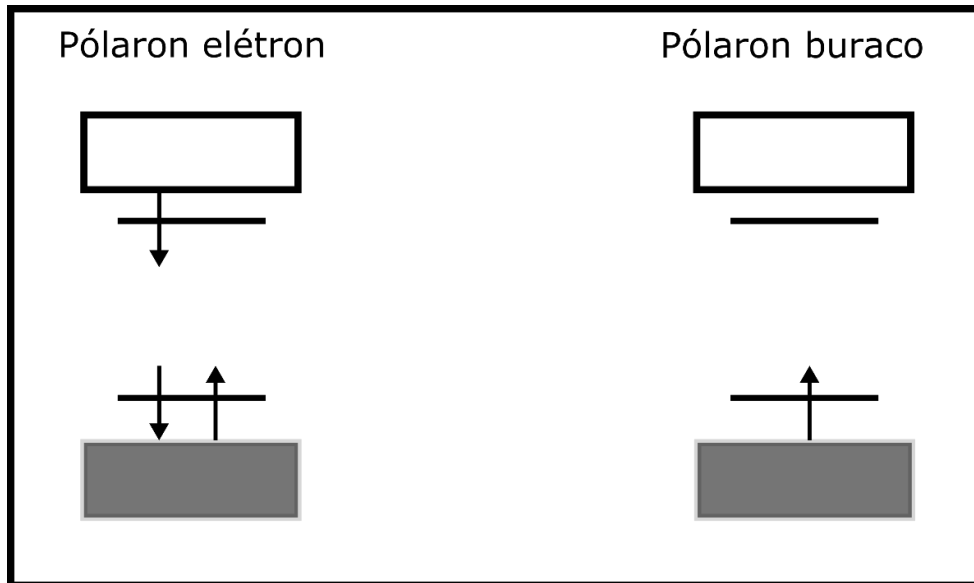


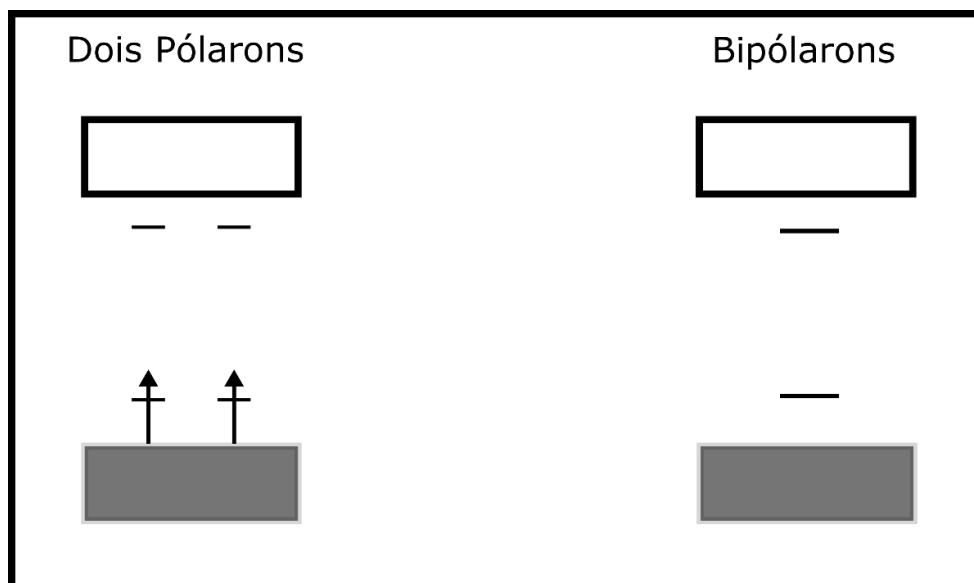
Figura 2.14.1 - Estruturas poliméricas do P3OT associadas aos ânions  $A^-$ . Fonte: O autor.

Conforme mostra a Figura 2.14.2, se uma molécula sofrer uma oxidação (perda de elétrons) será denominada radical cátion (ou pólaron buraco), e se sofrer uma redução (adição de elétrons) será denominada radical ânion (ou pólaron elétron) [2]. Os pólarons são quase-partículas carregadas de spin  $\frac{1}{2}$  formados pelo conjunto carga e deformação da rede. Estas quase-partículas dão origem a novos estados com energias bem definidas dentro do *gap* que são observáveis via transição óptica [57].



*Figura 2.14.2 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas do pólaron elétron e do pólaron buraco.  
 Fonte: Dias, I. F. L. (2012).*

Um segundo elétron pode ser retirado da cadeia polimérica levando ao surgimento de mais um pólaron, ou do pólaron já existente levando ao surgimento de um bipólaron. O bipólaron pode ser definido como um par de cargas similares, dicátions, com spin igual a zero, associado a uma forte distorção da cadeia [2, 66]. Na Figura 2.14.3 é mostrado o diagrama esquemático da estrutura de bandas da situação com dois pólarons e da situação com um bipólaron.

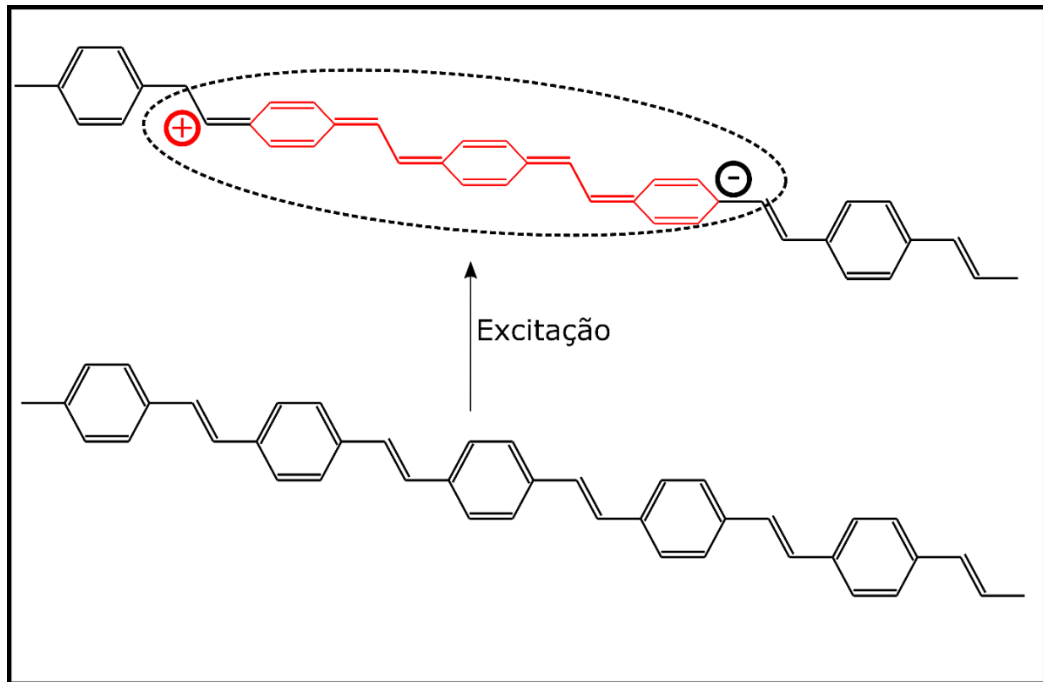


*Figura 2.14.3 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas da situação de dois pólarons e bipólaron.  
 Fonte: Dias, I. F. L. (2012).*



## 2.15 Formação dos éxcitons

Os processos excitônicos e fotônicos são responsáveis pela operação de muitos dispositivos optoeletrônicos incluindo célula solar fotovoltaica, dispositivos eletroluminescentes como LEDs e OLEDs [67]. A natureza dos estados fotogerados em semicondutores orgânicos quase unidimensionais é de interesse tanto teórico quanto prático. Medidas recentes de absorção em dispositivos orgânicos, tais como os OLEDs, através da eletroluminescência a luz é gerada de uma reação de transferência de carga entre as cargas positivas e negativas injetadas, através das quais elas se combinam para formar éxcitons singletos que subsequentemente decaem de forma radiativa. O rendimento quântico deste processo (o número de fótons gerados por elétrons ou buraco injetado), é frequentemente considerado 1, tendo um limite estatístico superior de 25 %. Isto se baseia na suposição de que a seção transversal de formação dos éxcitons  $\sigma_S$  é aproximadamente a mesma de qualquer um dos três estados não-radiativos equivalentes do éxciton  $\sigma_T$ ,  $\sigma_S / \sigma_T \sim 1$ . Entretanto, trabalhos experimentais e teóricos recentes sugerem que  $\sigma_S / \sigma_T$  pode ser maior que 1 [67]. Após a excitação, por exemplo, pela absorção de um fóton pela molécula, um elétron do HOMO é promovido para o LUMO, deixando uma vacância (buraco) no HOMO. Nos materiais orgânicos, a exemplo nos polímeros, os éxcitons formados são caracterizados como éxcitons de Frenkel [67]. Forças de interação coulombiana fazem com que o elétron e o buraco se liguem formando um éxciton. O éxciton é uma quase-partícula eletricamente neutra e também pode resultar da interação coulombiana de um pólaron-elétron com um pólaron-buraco [2, 21]. Após a formação do éxciton ocorre um processo de desequilíbrio com uma relaxação estrutural na geometria da molécula e uma redistribuição da sua densidade eletrônica [2, 21, 68-71]. A relaxação estrutural geométrica e a redistribuição da densidade eletrônica em um segmento excitado de fenileno-vinileno é representado na Figura 2.15.1.



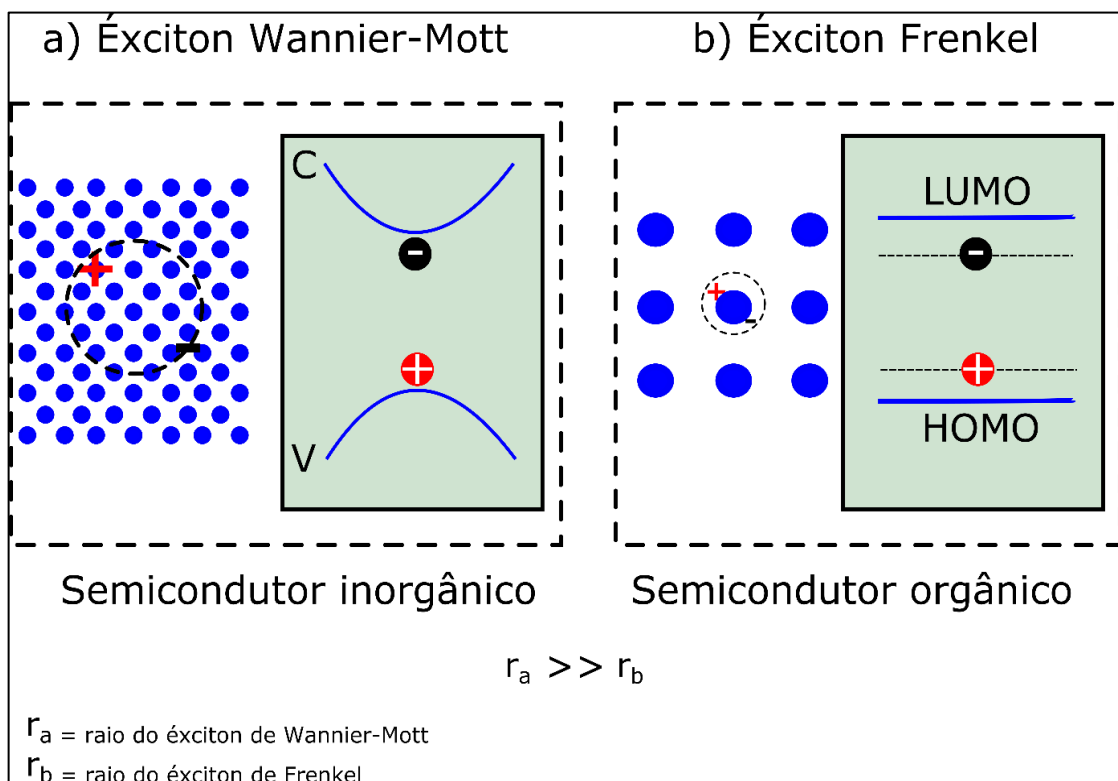
**Figura 2.15.1 - Transição de um sistema ligante  $\pi$  fenileno-vinileno para um antiligante  $\pi^*$  após uma excitação óptica ou elétrica. A linha tracejada representa o éxciton. Fonte: Dias, I. F. L. (2012).**

Em células solares fotovoltaicas orgânicas a absorção e a formação de éxcitons são processos primários que definem a eficiência no processo de conversão da energia luminosa em elétrica. A absorção de fótons no material doador de uma OPVC, provoca a migração do elétron para a banda LUMO, deixando um buraco na banda HOMO. O elétron e o buraco formam instantaneamente um éxciton de Frenkel devido à baixa constante dielétrica e as fracas forças intermoleculares. A constante dielétrica do meio, implicará no potencial de interação de Coulomb que resultará em uma interação forte ou fraca do par elétron-buraco que classifica os tipos de éxcitons. Ou seja, se são éxcitons de Frenkel ou de Wannier-Mott. Respectivamente esses éxcitons são característicos do orgânicos e inorgânicos [77]. O potencial de Coulomb, que representa o potencial de interação entre o elétron e o buraco em um sistema Gaussiano é dado por:

$$V_{(r)} = -\frac{e^2}{\epsilon r} \quad (2.15.1)$$

em que  $r$  é a distância de separação entre o elétron e o buraco (denominado de raio do éxciton e  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio. Quando  $\epsilon$  é pequeno, o potencial de interação de Coulomb é pouco afetado, considerando o  $\epsilon = 1$  no vácuo, com isso a interação entre o elétron e o buraco é muito forte [72-73]. O fato de  $\epsilon$  ser pequeno resulta em uma blindagem fraca do potencial e,

consequentemente, o éxciton fica localizado em uma pequena região do material, sendo que seu raio é da ordem da distância interatômica ( $\approx 5\text{\AA}$ ). Entretanto, nos semicondutores inorgânicos, a constante dielétrica é elevada, o potencial de interação de Coulomb torna-se fraco e, consequentemente a blindagem do potencial é muito forte. A consequência disso é que o éxciton se torna deslocalizado e o seu raio chega a ser da ordem de muitas dezenas de parâmetros de rede ( $\approx 120\text{\AA}$ , por exemplo para o GaAs) [72, 73, 77, 81]. Éxcitons com essa característica são conhecidos como éxcitons de *Wannier-Mott*. A figura 2.15.2 ilustra uma comparação entre o tamanho dos éxcitons de Wannier-Mott e Frenkel.



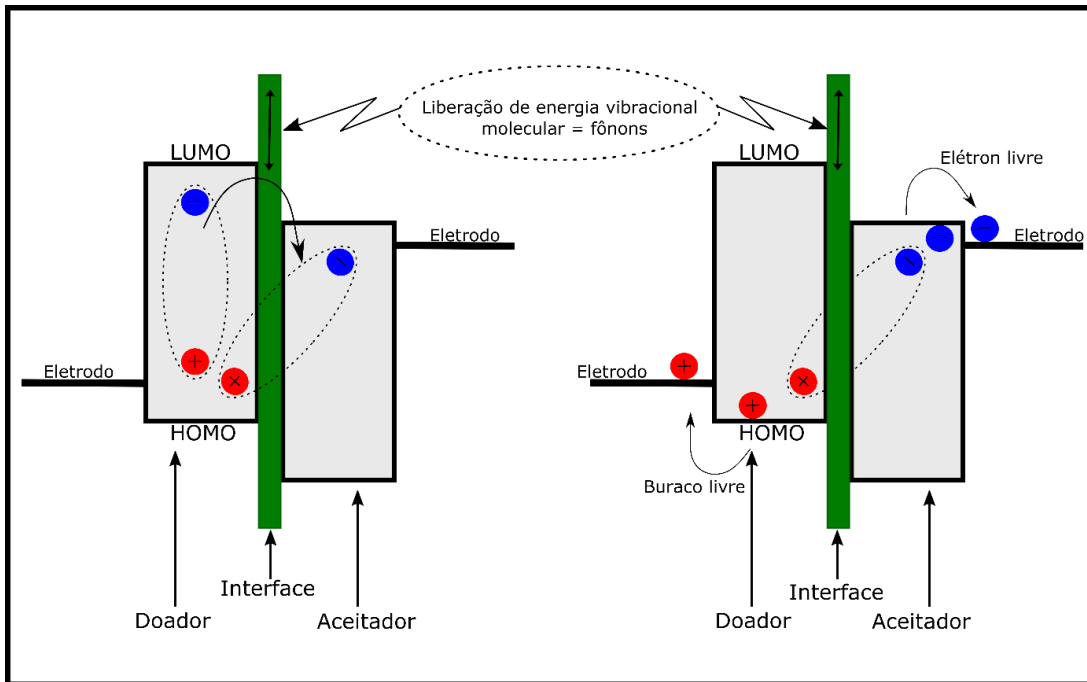
**Figura 2.15.2 - A figura ilustra a comparação entre o tamanho dos éxcitons de Wannier-Mott e Frenkel, Fonte: Referência [77].**

Nos orgânicos, geralmente um estado tripleto está em um estado de mais baixa energia, que pode ser gerado a partir do estado singleto através de um cruzamento inter sistema CIS) [73]. Isso acontece devido ao excesso de energia recebida que provoca uma inversão no spin do elétron relaxando primeiramente para um estado excitado tripleto. Os estados excitados criados tanto singletos como tripletos em uma OPVC, possuem tempos de vida diferentes ( $\tau$ ), coeficiente de difusão ( $D$ ) e comprimento de difusão ( $L_D$ ) [73-74]. Para uma difusão eficiente sem perda, o  $L_D$  deve ser maior ou igual à espessura da camada doadora (camada ativa) para que a migração do éxciton seja melhor até a interface formada entre a camada doadora e a

camada aceitadora [72-77]. Os processos de transferência Foster e Dexter descrevem as difusões provocadas pelos estados excitados singleto e tripleto. Portanto, o material doador deve ser fotoativo para o caso de uma OPVC e eletroativo para o caso de OLED.

## 2.16 Transferência Foster

A transferência de energia ressonante Foster (FRET), mostra como é o mecanismo de transferência de energia de uma molécula no estado singleto para outra no mesmo estado e é adequada para demonstrar propagação de energia de longo alcance [78]. É um mecanismo de transferência de energia não radiativa, dipolo-dipolo (efeito antena), baseado na teoria de transferência ressonante [78]. Esse processo não-radiativo no sentido de que a energia do éxciton não é emitida como um fóton, mas é transferida para excitar outra molécula idêntica, ou seja, a energia é transferida de um éxciton para criar outro éxciton [79]. Esse processo só é válido para éxcitons singletos devido a recombinação envolvida, não sendo possível a inversão na multiplicidade de spin do elétron [80]. No caso das OPVCs, se a transferência de energia ocorre na interface entre o doador e aceitador, esse processo de transferência de energia ressonante não se aplica, porque as moléculas do doador e do aceitador não são idênticas, e neste caso, o possível excesso de energia será transferido através de fônons ou vibrações moleculares, e após a transferência, será criado um éxciton de transferência de carga constante. Um éxciton Frenkel no doador relaxa para o éxciton de transferência de carga na interface do doador-aceitador, onde o elétron se move para o LUMO do aceitador. A energia vibracional molecular na forma de fônons é liberada quando o éxciton Frenkel relaxa para o estado de transferência de carga. O excesso de energia vibracional molecular, assim liberado, faz com que o éxciton de transferência de carga se dissocie em portadores de carga livre. Finalmente, os elétrons dissociados se movem para o cátodo e buracos para o ânodo devido à diferença de energia potencial proporcionada pela diferença nas funções de trabalho dos dois eletrodos [81]. A figura 2.16.1 ilustra essa situação.



**Figura 2.16.1 - a) Ilustra um éxciton de Frenkel no doador relaxando para um éxciton de transferência de carga na interface do doador-aceitador, onde o elétron se move para o LUMO do aceitador. b) O excesso de energia considerada vibracional molecular liberada, provoca a dissociação do éxciton de transporte de carga, gerando portadores de cargas livres (elétrons e buracos). Fonte: O autor.**

O excesso de energia vibracional quando liberado, se suficiente, pode impactar de volta ao éxciton de transporte de carga, provocando a dissociação do éxciton e gerando cargas livres [81]. Após essa etapa, os elétrons dissociados se deslocam para o catodo e os buracos para o anodo devido à diferença de energia potencial proporcionada pela diferença nas funções trabalho dos dois eletrodos [81].

### 3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia vibracional é muito útil como ferramenta analítica e na caracterização de polímeros, porque oferece uma riqueza de informações sobre macromoléculas complexas do ponto de vista da composição, estrutura, conformação e interações intermoleculares [83, 84]. Este texto apresentará de forma sucinta e totalmente voltada a ferramenta espectroscópica Raman, porque foi uma das utilizadas para o desenvolvimento desse trabalho.

O efeito Raman ocorre quando uma amostra é irradiada por luz monocromática, fazendo com que uma pequena fração da luz espalhada exiba frequências deslocadas que correspondem às transições vibracionais da amostra [84]. Moléculas no estado fundamental produzem linhas deslocadas para energias menores (em relação a fonte de excitação), enquanto as linhas um pouco mais fracas em maior frequência são devidas as moléculas nos estados vibracionais excitados [84]. Estas linhas, são resultado do espalhamento inelástico da luz pela amostra e são chamadas de linhas Stokes e anti Stokes, respectivamente [84]. As colisões elásticas resultam no espalhamento Rayleigh e aparecem como o componente muito mais intenso e não deslocado da luz dispersa. A temperatura da amostra pode ser determinada através da proporção das intensidades das linhas Stokes e anti Stokes [84]. No espalhamento Raman, uma molécula é excitada a um estado virtual, que corresponde a um nível quântico relacionado à distorção da nuvem de elétrons criada pelo campo elétrico da luz incidente. Um estado virtual não corresponde a um estado próprio real (nível vibracional ou eletrônico de energia) da molécula, mas sim a uma soma em todos os estados próprios da molécula [84]. A espectroscopia Raman está se tornando um método analítico de rotina. Os avanços na tecnologia Raman significam que equipamentos robustos e fáceis de usar podem ser fabricados a um custo razoável [84, 85]. As principais características dos instrumentos incluem alta estabilidade e eficiência óptica, grandes faixas de varredura de frequência, resolução focal e espacial, capacidade de mapeamento, alta resolução e excitação próxima ao IR (NIR) para reduzir a fluorescência interferente e não destrói as amostras. Estes avanços permitem muitas aplicações da espectroscopia Raman e dos sistemas microscópios Raman para análise por exemplo em polímeros [84, 85].

### 3.1 Teoria elementar da espectroscopia vibracional

Espectros vibracionais resultam das interações dos movimentos vibracionais de uma molécula com a radiação eletromagnética. Um modelo de oscilador harmônico pode descrever estas interações vibracionais. Depois de separar as contribuições eletrônicas, cada molécula tem uma energia vibracional interna  $U$ , que pode ser expressa em termos de coordenadas e forças de interligação entre os átomos que constituem a molécula [86]. Uma molécula não linear constituída por  $N$  átomos tem  $3N-6$  graus de liberdade. Assim, pode-se encontrar um conjunto de coordenadas generalizadas  $3N-6$ ,  $G_i$ , que descreve completamente os movimentos internos desta molécula não linear. A energia interna da molécula pode ser descrita como:

$$U = U(G_1 \dots G_i) \quad (3.1.1)$$

onde  $i = 3N - 6$ .

Pode ser demonstrado que a energia interna pode ser escrita como:

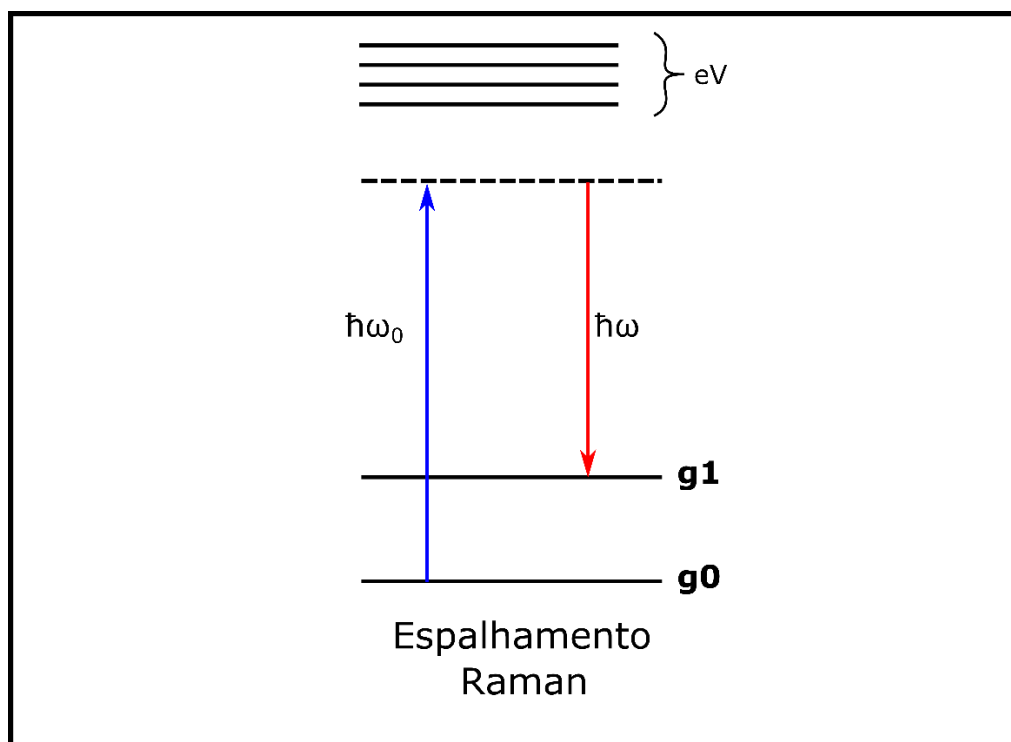
$$U = U_0 + 1/2 \sum_i Q_i^2 \Lambda_{ii} \quad (3.1.2)$$

onde  $Q_i$  representa um conjunto de coordenadas normais e  $\Lambda_{ii}$  uma matriz diagonal. Assim temos um sistema de osciladores harmônicos fracamente acoplados. O primeiro termo  $U_0$ , é a energia potencial interna da molécula no estado de equilíbrio. O segundo termo representa a contribuição para a energia potencial das bandas vibracionais fundamentais [86]. A decomposição dos osciladores harmônicos acoplados num conjunto de osciladores independentes é conhecida como uma expansão de modo normal e os osciladores independentes são chamados de modos normais [86]. Os modos normais são definidos como modos de vibração onde os respectivos movimentos dos átomos estão em harmonia, ou seja, todos eles atingem seus deslocamentos máximos e mínimos ao mesmo tempo. Estes modos normais podem ser expressos em termos de estiramentos de ligação e deformação angular.

O espalhamento Raman é um evento de dois fótons. No caso, a propriedade envolvida é a alteração da polarizabilidade da molécula em relação ao seu movimento vibracional. A



interação da polarizabilidade com a radiação incidente na molécula cria um momento de dipolo induzido na molécula, e a radiação emitida por este momento de dipolo induzido gera o espalhamento Raman que é um observável [86]. A luz emitida pelo dipolo induzido consiste no espalhamento tanto Rayleigh quanto Raman. O espalhamento Rayleigh corresponde à luz espalhada na mesma frequência da radiação incidente, enquanto a radiação espalhada Raman é deslocada em frequência [87]. A polarizabilidade é um tensor com dois componentes cartesianos: um está associado ao fóton incidente e o outro ao fóton espalhado [87]. Na figura 3.1.1 é apresentado um diagrama de nível de energia, que ilustra a absorção IR e o espalhamento Raman.



*Figura 3.1.1 - A figura mostra um diagrama de nível de energia para o espalhamento Raman Stokes para uma transição vibracional de  $g_0$  para  $g_1$ . Fonte: Referência [90].*

O estado inicial é o nível vibracional zero do estado eletrônico fundamental ( $g_0$ ) e o estado final é o primeiro nível vibracional do estado eletrônico fundamental ( $g_1$ ) [87, 88]. O espalhamento Raman requer dois passos envolvendo energias de fótons que estão acima do fóton de IR ou da transição vibracional [87, 88]. Também estão indicados na figura 3.1.1, os estados vibracionais excitados para a molécula [87, 88]. Se a molécula ganhar energia vibracional como mostra a figura 3.1.1, será denominada de Raman Stokes, mas se a molécula perder energia vibracional (partindo de um nível vibracional elevado), o processo é conhecido como espalhamento Raman anti-Stokes [87-89].

O espalhamento Raman está previsto como o processo de radiação da luz espalhada pelos dipolos induzidos ( $P$ ) nas moléculas, pela luz incidente e modulados pelas vibrações das moléculas [88, 89]. Em meios isotrópicos a dispersão Raman pelas moléculas, os dipolos são aqueles que resultam da ação da componente do campo elétrico  $\vec{E}$ , da luz incidente sobre as moléculas, como expressa a equação abaixo:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (3.1.3)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade molecular (dipolo).

A molécula espalhará a luz com a frequência da luz incidente. No entanto, a molécula vibra com as suas próprias frequências exclusivas. Se estes movimentos moleculares produzirem alterações na polaridade, a molécula irá interagir ainda mais com a luz, sobrepondo as suas frequências vibracionais à luz dispersa em frequências mais altas ou mais baixas [89, 90]. O espalhamento Raman deriva da polaridade oscilante dentro de uma molécula em função da vibração e não do dipolo permanente da molécula. Como resultado, os espectros Raman são menos afetados pelas interações de dipolo e, resulta no surgimento de linhas nítidas e estáveis [90].

Compreender a base molecular da espectroscopia vibracional é muito importante para que possa ser usada como ferramenta de investigação, por exemplo, da estrutura dos polímeros. As frequências vibracionais de uma molécula dependem da natureza do movimento, da massa dos átomos que constituem a molécula, das disposições detalhadas da geometria das moléculas, da natureza da ligação química e do ambiente químico e físico [90, 91]. As técnicas vibracionais são particularmente sensíveis à estrutura das macromoléculas. Há uma vasta literatura que tem catalogado as frequências de grupo que correlacionam com componentes estruturais das moléculas [92].

Um espectro vibracional é normalmente medido em números de ondas, ou seja, número de ondas por centímetro. A relação entre a frequência ( $\nu$ ) e o comprimento de onda,  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) é:

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (10^4) / \lambda \text{ (}\mu\text{m)} \quad (3.1.3)$$

que também pode ser escrito como,

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3 \times 10^{10} \text{ Hz} \quad (3.1.4)$$

a dimensão do número de ondas é diretamente proporcional à energia e à frequência vibracional da molécula. Sendo assim:

$$\Delta E_{vib} = h c_s \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (3.1.5)$$

onde  $\Delta E_{vib}$  é a separação vibracional do nível de energia,  $h$  é a constante de Planck e  $c_s$  é a velocidade da luz.

A evolução da instrumentação Raman tem sido espetacular na última década. No entanto, após medições difíceis por causa da falta de coerência da luz de excitação, o laser surgiu e a espectroscopia Raman tornou-se um campo revitalizado [93]. Também surgiu a disponibilidade de computadores, detectores bidimensionais e dispositivos de filtragem [93].

A configuração para um experimento Raman consiste basicamente em cinco partes; laser, amostra, elemento dispersor, detector e computador. Um feixe de um laser monocromático (radiação de excitação) é focalizado na amostra que devido a interação, irá gerar a luz espalhada. A luz espalhada da amostra é focalizada na fenda de entrada de um monocromador e espalhada. O elemento de espalhamento separa o forte espalhamento elástico (Rayleigh scattering) do fraco espalhamento inelástico da luz (Raman scattering) com diferentes frequências. Um monocromador típico, fornece rejeições da luz difusa de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$ , como uma fração da luz Rayleigh que entra no espectrômetro, limitadas pelas imperfeições nas superfícies ópticas, tais como as grades. Os monocromadores duplos e triplos são muitas vezes necessários para obter uma rejeição de luz difusa adequada [93]. O espectro Raman é dado pela detecção da intensidade da luz dispersa e alterada por frequência por um sistema fotoelétrico. O sinal resultante do detector é amplificado e convertido para uma forma apropriada para a plotagem em função da frequência [93].

O problema básico na espectroscopia Raman é a ineficiência do espalhamento Raman [93], aproximadamente apenas um dos  $10^8$  fótons incidentes é Raman espalhado [93]. Isto, aliado ao fato de que a maioria dos sistemas poliméricos que geram um fundo fluorescente interferente, leva a um problema real de detecção [93]. Por exemplo, se um sistema possuir uma parte por milhão de um sistema interferente que fluoresce sob excitação visível, o mesmo fluxo incidente de  $10^8$  fótons produzirá 100 fótons fluorescentes que irão mascarar completamente o

sinal Raman [93]. Esta fluorescência não ocorre quando a frequência de excitação é inferior aos níveis de energia eletrônica das moléculas. Como a componente Rayleigh é de  $10^6$  à  $10^8$  vezes mais intenso do que o espalhamento Raman, deve ser removido antes de chegar ao detector, porque um sinal desta intensidade conduz o detector ao regime de ruído distributivo, resultando em ruído de alta frequência espalhado por todo o espectro [93, 94].

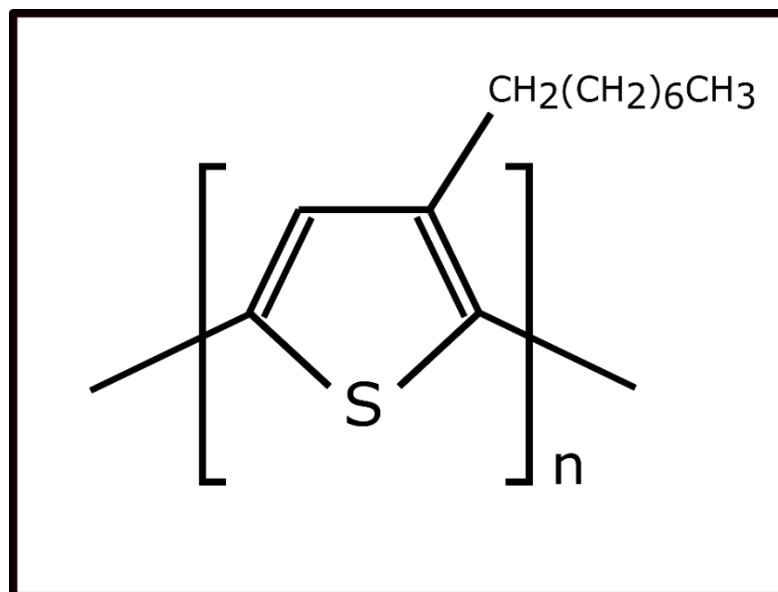
#### **4. MATERIAIS**

A seguir serão descritos os materiais utilizados neste trabalho, bem como os métodos utilizados para a obtenção das amostras. Também serão apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização óptica.

#### 4.1 O poli(3-octiltiofeno) (P3OT)

O poli(3-octiltiofeno) (P3OT), como mostra a Figura 4.1.1, é um polímero conjugado intrínseco, sua unidade de repetição (mero) contém oito átomos de carbono em sua cadeia alquílica. Polímeros conjugados são aqueles que possuem alternância entre ligações simples e ligações duplas. Dos vários conjuntos de polímeros conjugados, se destaca a família dos poli(3-alquiltiofenos) (P3ATs). Esta família é composta de polímeros que têm em suas cadeias principais formadas por anéis tiofênicos. O anel é um composto heterocíclico aromático formado por moléculas de carbono, hidrogênio e enxofre em sua estrutura. O tiofeno foi descoberto pelo alemão V. Meyer em 1883 quando ele realizava um procedimento de identificação do benzeno [21, 36, 100]. Em 1885, os alemães C. Paal e J. Volhard realizaram simultaneamente a síntese de derivados do tiofeno [101]. Os P3ATs têm ganhado bastante atenção devido as suas diversas características, como boa estabilidade química e solubilidade, fazendo deles materiais de fácil deposição sobre substrato e, por possuírem características eletrocromáticas e termocromáticas [21, 101]. Além destas propriedades, a luminescência desta família de polímeros conjugados possui um aumento significativo conforme o comprimento da cadeia aumenta, isto é, quando a cadeia alquílica é maior a luminescência também é maior [21, 26, 103].

Neste trabalho o P3OT foi obtido na forma de filmes finos depositados sobre substrato de FTO, (*Fluorine Tin Oxide*) (óxido de Estanho dopado com Flúor), buscando a sua homogeneidade para possibilitar a sua caracterização [21, 104]. Os filmes foram obtidos através da síntese eletroquímica do monômero 3-octiltiofeno ( $C_{12}H_{20}S$ ) em solução eletrolítica. A solução eletrolítica é composta por um solvente, um sal e o monômero.



*Figura 4.1.1 – Estrutura do poli(3-octiltiofeno) (P3OT). Fonte: O autor.*

Na preparação dessas soluções foram utilizados acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (Sigma-Aldrich), o monômero de 3-octiltiofeno (Sigma-Aldrich), e o sal tetrafluorborato de tetraetilamônia ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) (Sigma-Aldrich) os quais foram utilizados com concentração de 0,10 mol/L [21, 36].

## 5. MÉTODOS

### 5.1 Síntese Eletroquímica do P3OT

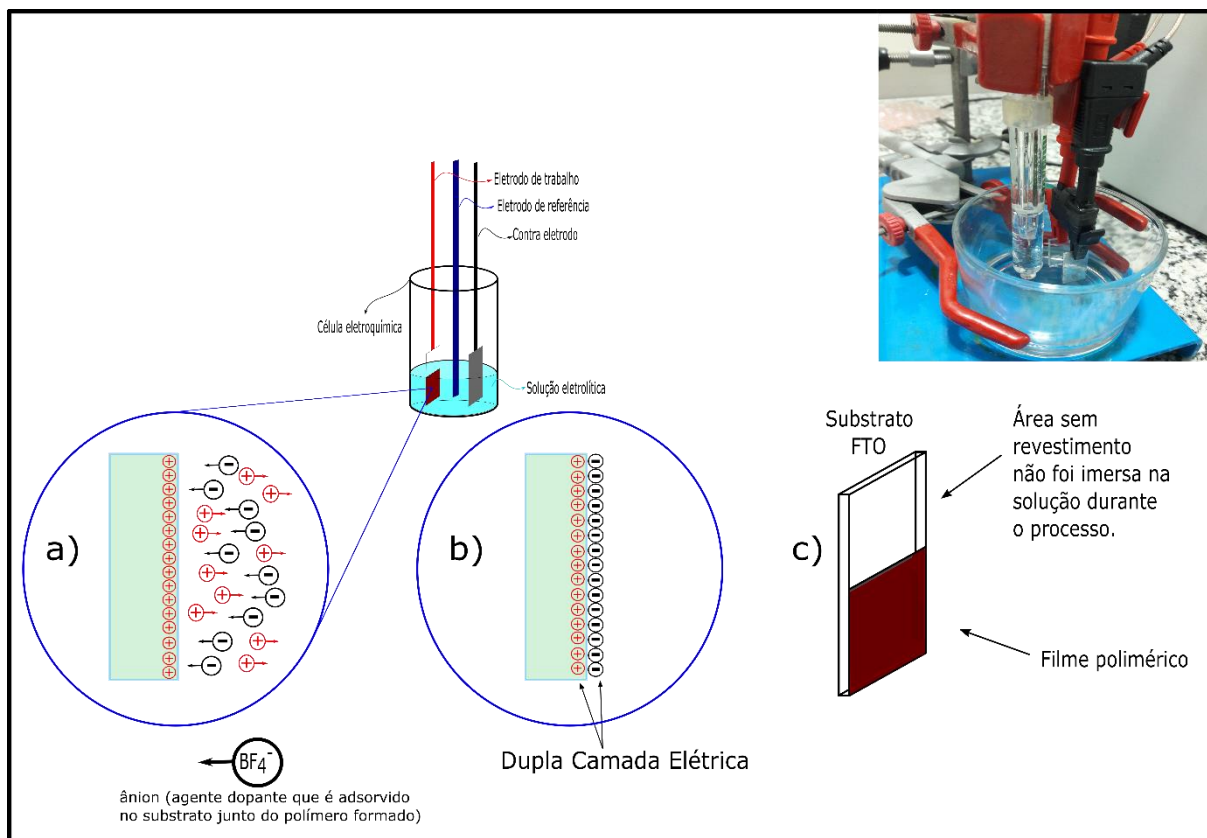
Para a obtenção de filmes finos poliméricos derivados do tiofeno é comum o uso da síntese química ou eletroquímica [21]. Neste caso, foi utilizado a síntese eletroquímica, a qual consiste na imersão de eletrodos em uma solução eletrolítica onde está presente o monômero. Nesta solução é aplicado um potencial cíclico, o qual é responsável pelo controle do crescimento do filme e tem que ser igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero para provocar a polimerização por meio da oxidação e a deposição sobre o eletrodo de trabalho, que neste caso foi usado um substrato contendo FTO [21].

Os filmes foram eletropolimerizados sobre substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), através da técnica de Voltametria Cíclica (VC) em um Potenciostato/Galvanostato IVIUM COMPACTSTAT e também um outro modelo da marca Metrohm modelo PGSTAT 204. Os filmes foram depositados com espessuras diferentes através da variação da quantidade de ciclos aplicados para cada filme. Na eletropolimerização por VC foram usados três eletrodos: eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referência de prata cloreto de prata e o eletrodo de trabalho (FTO), como mostra a Figura 5.1.1.

É possível estudar utilizando técnicas eletroquímicas os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução, como a VC e a Impedância Eletroquímica. Esses fenômenos são a Dupla Camada Elétrica que é formada no instante em que é aplicado um pulso de potencial elétrico no sistema eletroquímico (Célula Eletroquímica contendo a solução eletrolítica com a espécie eletro-ativa), que se reajusta por causa da atração entre cargas. A Figura 5.1.1 **a** e **b** ilustra como ocorre esse processo na superfície do eletrodo.

Outro fenômeno que acontece é o de transferência de carga. De fato, é o fenômeno mais importante que é chamado de oxidação e redução. Ocorre também o transporte de massa classificado como processo difusional. Por difusão, o eletrodo de trabalho (substrato em FTO ou ITO), é modificado devido a um revestimento (amostra em estudo), resultante desses processos eletroquímicos. A Figura 5.1.1 **c** ilustra uma lâmina de vidro transparente usada como eletrodo de trabalho, contendo em uma das faces um condutor transparente (FTO ou ITO) e como resultados dos processos eletroquímicos, essa face parcialmente revestida por uma película (filme).



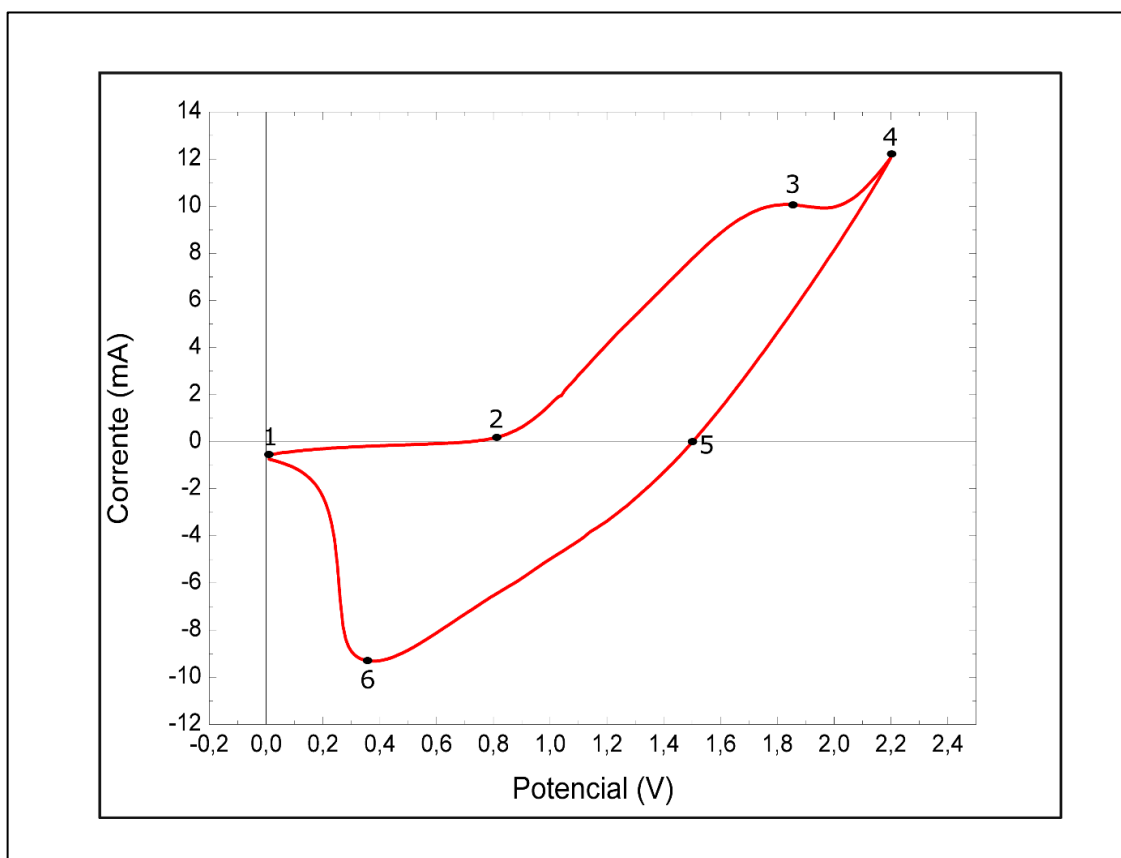


**Figura 5.1.1 - a) Atração das cargas negativas para a superfície do substrato. b) Formação da dupla camada elétrica durante o início do processo eletroquímico. c) Substrato com a face condutora que foi imersa na solução após o processo eletroquímico. Fonte: O autor.**

Na VC o único processo de transferência de massa desejado é a difusão [21, 104, 105]. A difusão é a transferência de massa através do movimento que ocorre devido às diferenças de concentrações [105, 106], sendo originada pela movimentação das moléculas. Contudo, podem ocorrer outros dois mecanismos além da difusão. A migração caracterizada pelo movimento dos íons ou partículas carregadas quando estão sobre a ação de um campo elétrico, o qual pode ser eliminado adicionando um sal em alta concentração e inerte na solução. Outro mecanismo é a convecção decorrente da movimentação das camadas do material na solução e pode ser evitada pela ausência de movimento, ou seja, fazendo com que a solução permaneça em repouso [21, 105, 106].

Uma curva típica de VC é mostrada na Figura 5.1.2, a qual ilustra os eventos que ocorrem durante a eletropolimerização. A curva inicia-se no sentido positivo e com velocidade de varredura constante, o potencial aplicado inicialmente não altera significativamente o estado das moléculas presentes, isto pode ser visto no segmento “1-2”. Aumentando o potencial, o eletrodo de trabalho (WE) se torna mais carregado positivamente, como é mostrado no seguimento “2-3”, com isto a quantidade de moléculas oxidadas aumenta devido ao aumento da corrente anódica. O pico gerado em “3” é resultado de fatores, o primeiro fator é o aumento

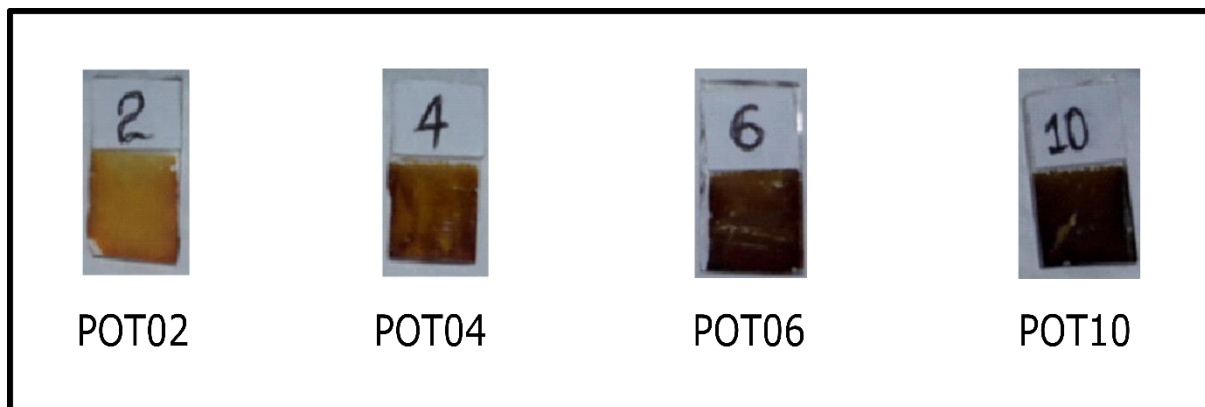
gradual do potencial que tende a gerar um aumento de corrente e, o segundo fator é a redução da concentração de moléculas reduzidas no entorno do WE que gera a diminuição da corrente. A corrente atinge o máximo em “4” e a partir deste ponto a corrente passa a ser limitada pela taxa de difusão das moléculas reduzidas para o eletrodo. No trecho “4-5” a corrente passa a diminuir com a inversão do sentido de aplicação do potencial que agora é no sentido contrário. Porém, este potencial ainda é suficiente para que a geração das moléculas oxidadas continue. Ao atingir o ponto “5”, a corrente passa a ser negativa e o potencial aplicado é invertido para iniciar o processo de redução das moléculas. No trecho “5-6” ocorre o aumento da corrente catódica e de forma análoga ao que ocorreu com a corrente anódica tem-se a diminuição da concentração das moléculas oxidadas no entorno do WE o que leva a queda de corrente e a geração do pico em “6” e o trecho “6-1” reiniciando-se o ciclo [26, 108].



*Figura 5.1.2 - Voltamograma cíclico genérico. Fonte: O autor.*

Após o processo de síntese eletroquímica ser concluído, são obtidos os filmes depositados sobre o substrato de FTO. Os filmes sintetizados são apresentados na Figura 5.1.3, e foram caracterizados pelas técnicas usuais de espectroscopia. Sendo elas: a espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de fotoluminescência (PL) e

espectroscopia Raman. Além disso, foram efetuadas medidas de espessura dos filmes usando AFM. Todas as técnicas utilizadas neste trabalho serão descritas a seguir.



*Figura 5.1.3 - Filmes de P3OT crescidos com o eletrólito  $Et_4NBF_4$  da esquerda para a direita a quantidade de ciclos para cada filme é respectivamente 2, 4, 6 e 10. Fonte: O autor.*

A Tabela 5.1.1 apresenta a nomenclatura das amostras. A numeração a frente da sigla POT indica o número de ciclos voltamétricos determinado durante o processo de crescimento dos filmes por eletroquímica.

**Tabela 5.1.1 - Nomenclatura das amostras.**

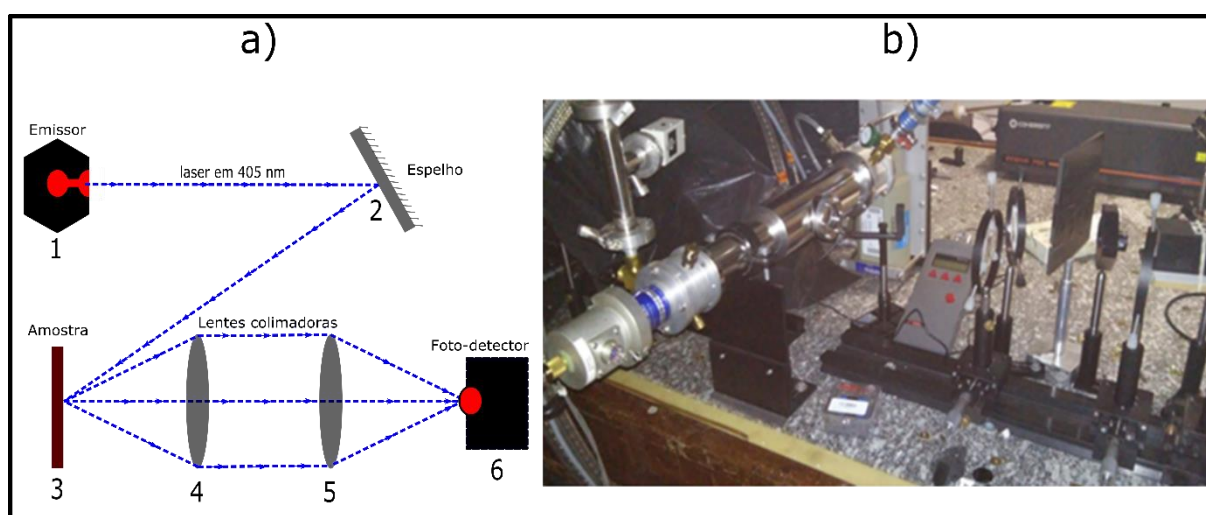
Amostras de P3OT	Rótulo	Nº de Ciclos Voltamétricos
FILME 1	POT01	1
FILME 2	POT02	2
FILME 3	POT04	4
FILME 4	POT06	6
FILME 5	POT10	10

## 5.2 Absorção

A absorção ocorre quando um portador de carga presente na banda HOMO absorve um fóton e é promovido para a banda LUMO. Para que ocorra a promoção deste portador entre as bandas, o fóton deve possuir energia suficiente para que o portador supere a energia de separação entre as bandas, esta energia é denominada *bandgap* [21, 109]. No entanto, as cadeias presentes no filme não possuem ordenamento molecular e comprimento de conjugação iguais, isto é, os comprimentos das cadeias seguem uma distribuição. Por causa disso, esperam-se espectros largos com relação a sua altura, representando nos espectros de absorção, a influência de cada estrutura presentes nos filmes [21, 26, 103]. A obtenção dos espectros foi por meio de um espectrofotômetro do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da Universidade Federal Uberlândia (InFis – UFU), FEMTO 800 XI, operando na faixa de 190-900 nm, através da aplicação de um feixe de luz controlado sobre a amostra, posicionada antes do fotodetector do espectrofotômetro. A absorção é medida através da transmissão de parte do feixe de luz incidido sobre a amostra que chega ao fotodetector.

### 5.3 Fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência (PL) ocorre quando um elétron de uma cadeia polimérica é excitado da banda  $\pi$  para a banda  $\pi^*$ , através da absorção de um fóton de energia igual ou superior à energia que separa o máximo e o mínimo das superfícies de energia potencial da banda  $\pi$  e da banda  $\pi^*$ , respectivamente, o que leva ao surgimento de um buraco na banda  $\pi$  e um elétron na banda  $\pi^*$ . O elétron e o buraco excitados relaxam rapidamente, via processos não-radiativos, para o fundo da banda  $\pi^*$  e para o topo da banda  $\pi$ , respectivamente. O elétron e o buraco podem se recombinar e emitir um fóton, de energia igual ou inferior ao do fóton absorvido inicialmente [21, 24, 52, 108]. Foi utilizada uma montagem no laboratório de Espectroscopia do GEM/InFis/UFU para a realização deste estudo. O esquema do aparato montado é mostrado na Figura 5.3.1. A fonte de excitação é um laser iZi em 405 nm e 4 mW de potência, o qual é direcionado até a amostra. A amostra é posicionada dentro do criostato e esse é acoplado a um sistema de vácuo capaz de obter pressões da ordem de  $10^{-6}$  Torr. Essa pressão é necessária para que o sistema de ciclo fechado de Hélio, ligado ao criostato, possa obter baixas temperaturas. A variação de temperatura desse sistema é aproximadamente 10 K até 300 K, entretanto, neste trabalho não foi realizado estudo de PL com variação de temperatura. A luminescência da amostra é direcionada e focalizada por um conjunto de lentes até o espectrofotômetro CCD USB 2000 da *Ocean Optics*.

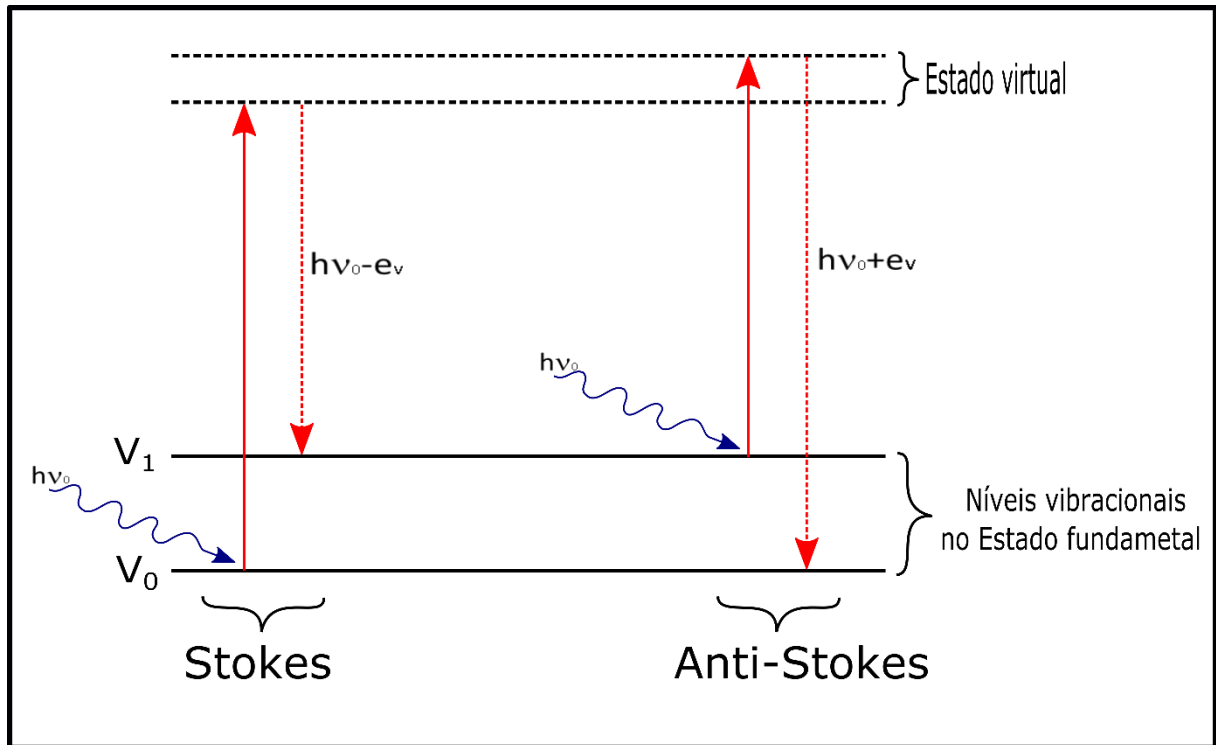


**Figura 5.3.1 - Esquema para obtenção das medidas de PL. a) (1 – Laser, 2 – Espelho, 3 – Amostra, 4 e 5 Lentes e 6 – Espectrofotômetro), b) a direita, a foto dos equipamentos utilizados para estas medidas. Fonte: O autor.**

## 5.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman ressonante fornece uma poderosa técnica experimental que pode, e de fato é intensamente utilizada para fins de investigação estrutural das moléculas. No caso de sua aplicação aos materiais de carbono, o espalhamento Raman é causado principalmente pelas vibrações atômicas no material. Além de informações sobre sua estrutura vibracional, no caso em que a energia do fóton incidente ou espalhado coincide com aquela correspondente à uma transição eletrônica no material, é possível também o estudo da estrutura eletrônica do material, sendo a técnica, neste caso, chamada de espectroscopia Raman ressonante. Informações a respeito da influência de parâmetros como temperatura, pressão, dopagem e campos externos sobre estas propriedades também podem ser obtidas por espectroscopia Raman ressonante. Podemos citar uma das aplicações da espectroscopia Raman ressonante que pode ser usada na determinação de algumas propriedades estruturais dos materiais a base de carbono que sofre hibridização do tipo  $sp^2$ , como exemplo o estudo das interações entre elétrons e fônons, como é o caso do material usado para desenvolver esse trabalho o Poli(3-octiltiofeno) (P3OT). Como sabemos, a luz pode interagir com a matéria de diversas formas. Se, por exemplo, um feixe de luz incide sobre uma amostra, esta luz pode ser refletida, absorvida, transmitida ou ainda espalhada [109-112].

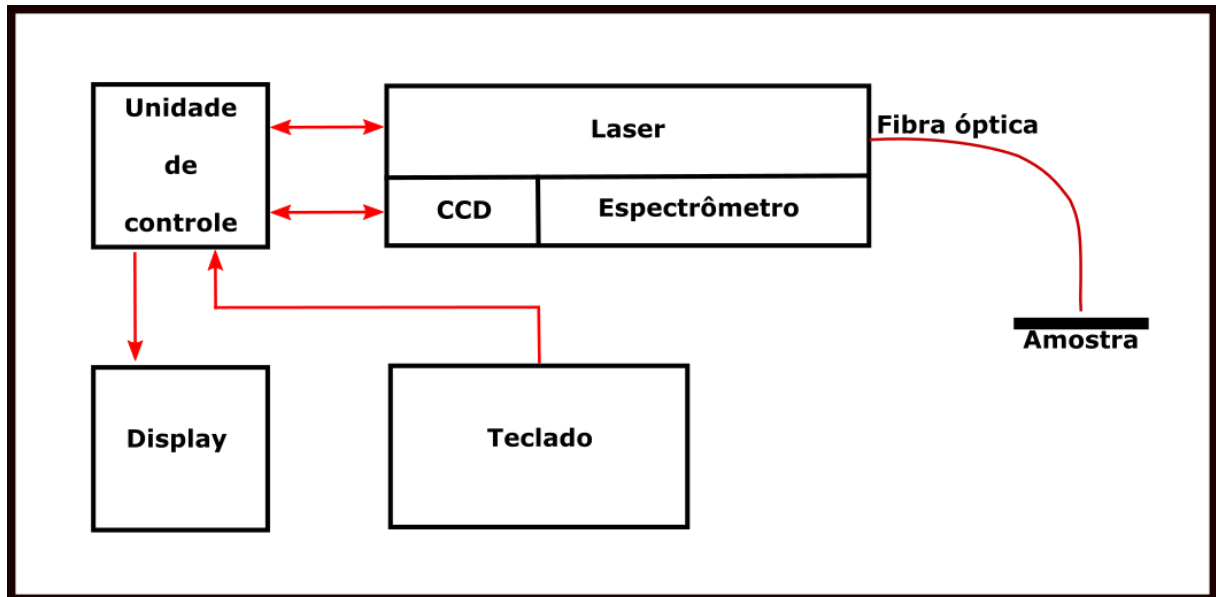
Quando a luz incide em uma molécula que está no estado fundamental, o elétron pode sofrer uma transição para um estado virtual (interação elétron-fóton), formando um par elétron-buraco. No estado virtual ocorre uma interação elétron-fônon (criação de fônons) com energia igual a diferença entre os níveis vibracionais  $V_1 - V_0$  como mostra a Figura 5.4.1, o que caracteriza o espalhamento Raman Stokes.



*Figura 5.4.1 - Esquema mostrando os espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes. Fonte: O autor.*

Outra possibilidade é de ocorrência do espalhamento Raman anti-stokes. Neste caso, há uma aniquilação de fônons [113-115].

Neste trabalho foi utilizada a espectroscopia Raman, para verificar e analisar uma contribuição detectada sutilmente nos espectros de PL que associamos aos modos vibracionais e que podemos constatar que parte da energia durante o processo de relaxação das moléculas do material em estudo se dissipa de forma não-radiativa. A Figura 5.4.2 apresenta um diagrama genérico em blocos de um espectrofotômetro.



*Figura 5.4.2 - Diagrama de blocos mostrando o Raman portátil. Fonte: O autor.*

Neste trabalho para a obtenção dos espectros Raman dos filmes de P3OT, foi usado espectrômetro portátil Raman com excitação em 532 nm modelo DeltaNu Advantage 532@, com resolução configurada em  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Esse equipamento é do Laboratório de Multiusuário do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina (UEL), coordenado pelo professor Dr. Henrique de Santana do instituto de química.



## 5.5 AFM

As medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) levam a observações de superfícies isoladas com escala de resolução nanométrica [118], onde uma ponta (*tip*) interage com a amostra causando um desvio da posição de repouso. Deste modo, uma imagem topográfica da superfície é obtida rastreando uma determinada região, usando a força de interação entre a ponta e a amostra como um parâmetro para um sistema eletrônico acoplado.

A microscopia de força atômica usa uma sonda muito pequena e afiada para deslizar ao longo da superfície da amostra e obter imagens de alta resolução da topografia da superfície. Essa técnica permite fornecer alta resolução da superfície da amostra na direção x-y e também na direção z, e com isso oferecer imagens em 3D da topografia da superfície. A Figura 5.5.1 apresenta um diagrama genérico de um sistema AFM para medidas de espessura em filmes finos.

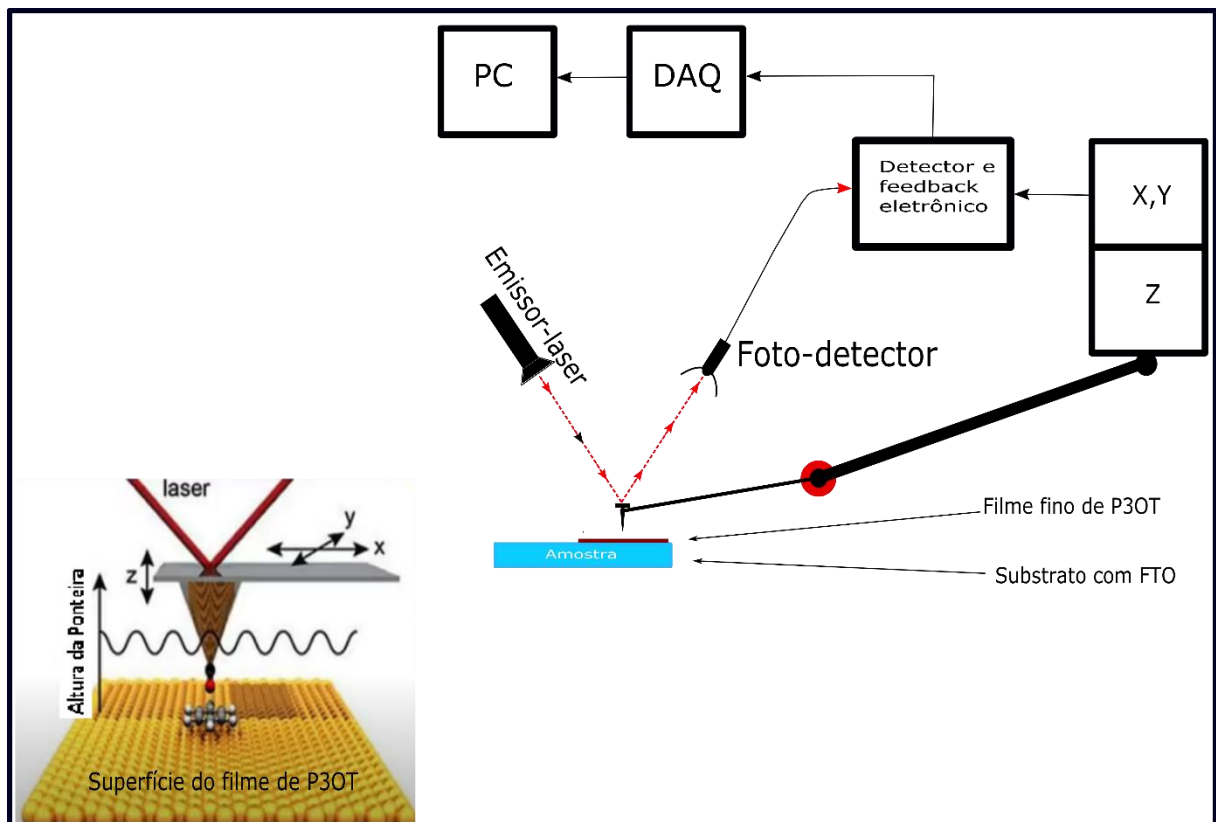


Figura 5.5.1 - Diagrama genérico de um AFM. Fonte: O autor.

Neste trabalho a morfologia e espessura dos filmes de P3OT foram estudadas com o AFM usando um microscópio SPM-9600 (Shimadzu), do laboratório multiusuários do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nesta seção serão apresentados os resultados e a discussão para todos os procedimentos explanados na seção anterior.

## 6.1 O P3OT

O estudo das propriedades fotofísicas em polímeros conjugados é um assunto de grande importância em pesquisa atualmente, pois tem como interesse o entendimento das propriedades eletrônicas destes materiais. A fotofísica em polímeros conjugados é um vasto campo com algumas propriedades pouco compreendidas, por exemplo, as interações de interface e as interações intra e intercadeias. Ou ainda, devido às grandes mudanças estruturais através de uma “engenharia molecular” alterando ao nível molecular, como por exemplo a variação na concentração do monômero e do eletrólito e também a busca dos mais adequados grupos laterais. Os diferentes graus de interações entre cadeias em polímeros conjugados estão relatados na literatura devido as mais diferentes formas de preparação das amostras, os diferentes grupos laterais e isso pode contribuir para a geração de controversas [8, 21, 26, 36, 40]. Usando essa ideia como base, este capítulo apresenta as propriedades fotofísicas do polímero conjugado P3OT. Neste polímero, através de uma abordagem diferenciada, podem-se estudar propriedades básicas, tais como: propriedades de morfologia, ordenamento molecular, efeitos de interface e interações intra e intercadeias que podem ser aplicadas em novos materiais poliméricos facilitando a sua compreensão.

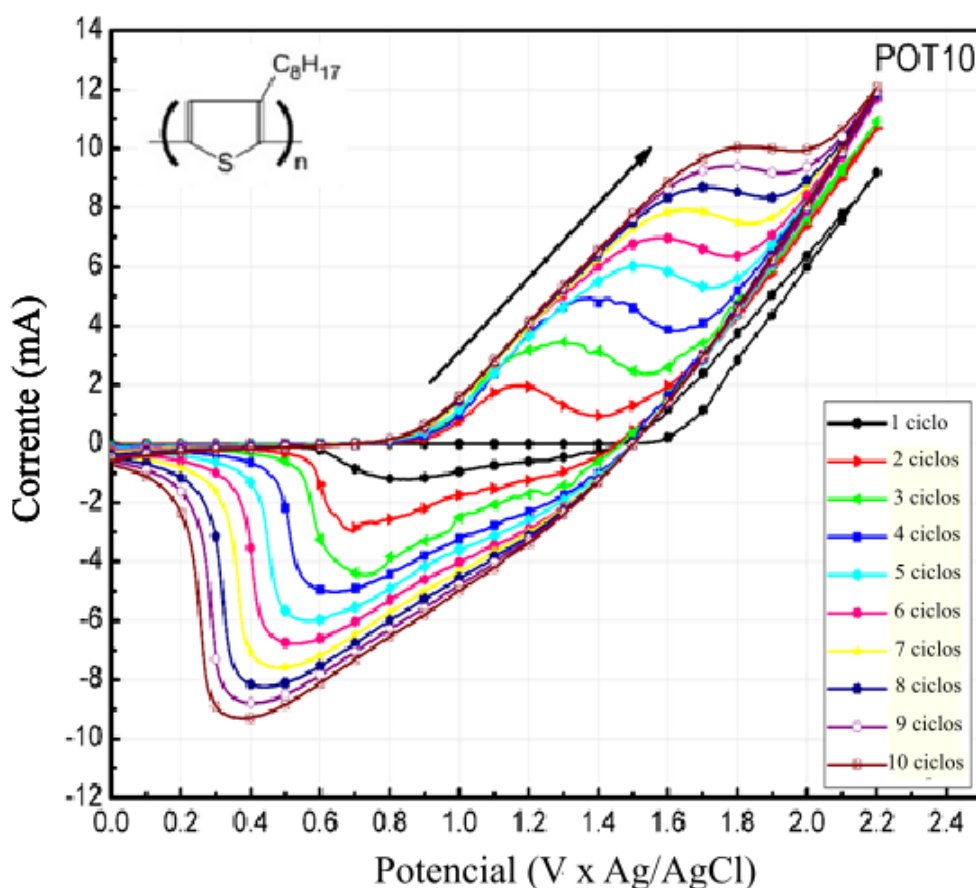
Para se obter uma melhor eficiência nas propriedades de emissão em filmes poliméricos é necessário um bom ordenamento molecular, controle dos processos de transferência de energia, controle dos defeitos estruturais, a escolha da melhor rota para a preparação das amostras bem como o método para a síntese [21, 24, 41]. Em relação aos P3ATs, os regioregulares apresentam maior grau de ordenamento em relação aos regiorandômicos [41]. Por outro lado, as técnicas mais utilizadas para a deposição destes filmes, *spin-coating* e *casting*, geram uma grande desordem molecular no plano dos filmes poliméricos. A dificuldade de se obter filmes com alto grau de ordenamento molecular faz com que os P3ATs sejam empregados em blendas que se utilizam de técnicas como *spin-coating* no estudo de dispositivos (FETs, OFETs, OLEDs e OPVCs) [21, 103].

Outro método de síntese para se obter filmes finos de P3ATs é por eletroquímica [21]. No entanto, filmes crescidos por esta técnica apresentam alta desordem molecular [21]. Contudo, ao estudar filmes de Poli(3-octiltiofeno) P3OT como mostra a Figura 6.1.1 crescidos pela técnica eletroquímica de voltametria cíclica (VC), pode-se ter um controle preciso da espessura dos filmes através do número de ciclos voltamétricos. Com a técnica de *spin-coating* também tem o controle da espessura através da velocidade de rotação do *spinner* [8, 21].



*Figura 6.1.1 - a) Imagem de um filme de P3OT crescido por VC com dois ciclos voltamétricos. b) Imagem de um filme de P3OT crescido por VC com dez ciclos voltamétricos. Fonte: O autor.*

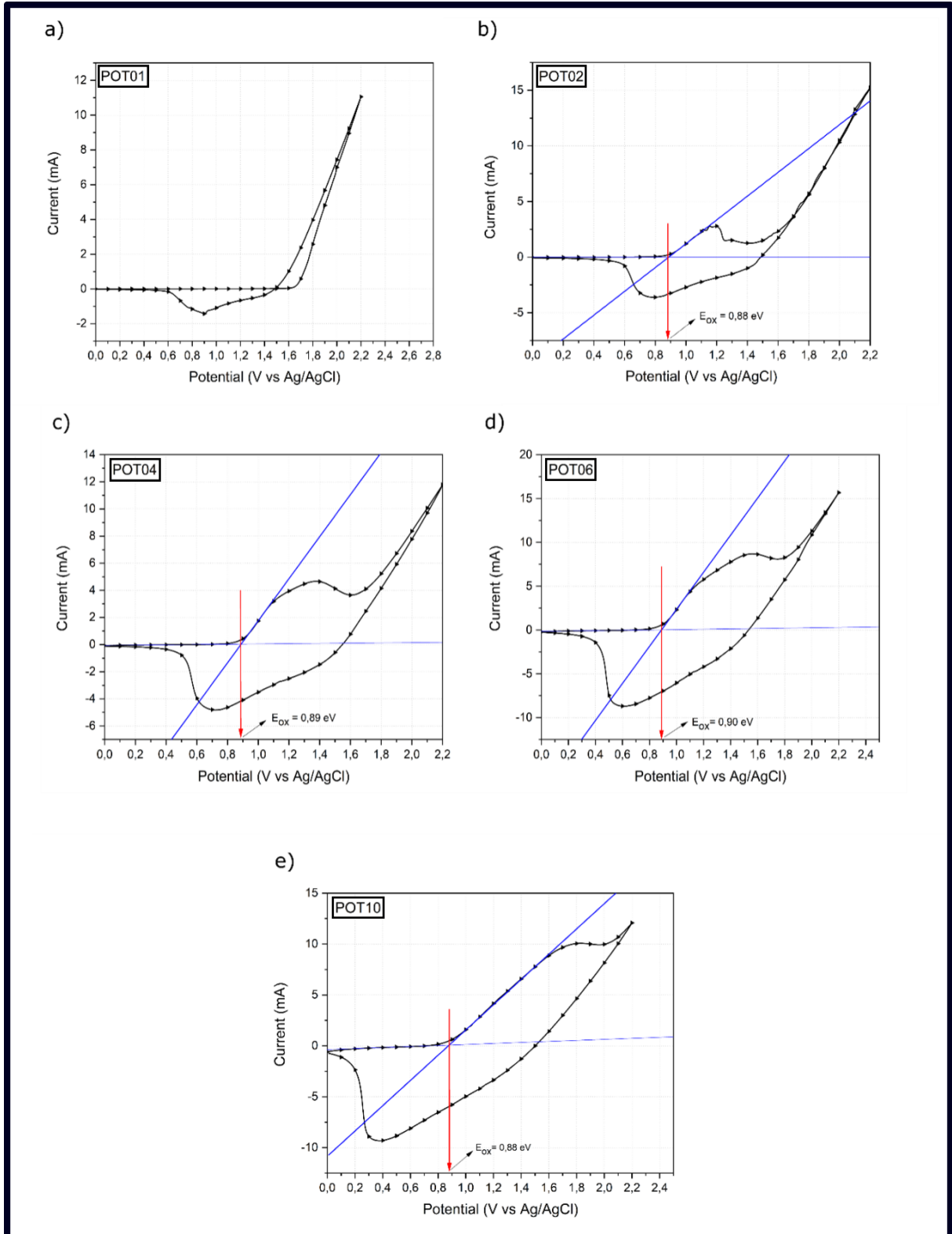
A síntese por VC dos filmes de P3OT foi realizada através da oxidação do monômero em solução contendo acetonitrila. Esta técnica faz com que os monômeros próximos formem ligações e sejam depositados sobre o WE. O comprimento da cadeia polimérica formada por esse processo ajusta-se em função do limite de saturação da cadeia. Assim, a cada ciclo da VC as novas cadeias que se formam são depositadas sobre a camada de polímero já eletropolimerizada no ciclo anterior. A Figura 6.1.2 apresenta o voltamograma cíclico para o filme crescido com 10 ciclos, concentração de 0,1 mol/L do monômero e com o eletrólito Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>.



**Figura 6.1.2 - Voltamograma cíclico para a amostra POT10 e a estrutura química do monômero 3OT que se repete ao longo da cadeia. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Reference 8, Copyright 2020.**

Como mostra a Figura 6.1.2 a corrente máxima e mínima apresentada no voltamograma cíclico determina os potenciais de oxidação e redução, respectivamente. Isso significa que há acúmulo de cargas positivas ou negativas associadas aos potenciais, HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), respectivamente. Nele é preciso verificar que entre o primeiro e o último ciclo no potencial de oxidação tem-se uma diferença de potencial de 0,85 volts e no potencial de redução tem-se uma diferença de 0,38 volts. A diferença de potencial entre os ciclos de VC aumenta com a eletropolimerização, indicando um crescimento na espessura do filme em função do número de ciclos [8, 21, 118, 119].

A energia de oxidação para cada ciclo nos permite estimar o nível de energia HOMO para os filmes de P3OT. A análise de VC para todas as amostras são apresentadas na tabela 6.2.1.



**Figura 6.1.3 - Parâmetros usados para determinar a energia de oxidação para todos os filmes de P3OT usando os últimos ciclos das curvas dos voltamogramas cíclicos. Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Eletronics, Reference 8, Copyright 2020.**

## 6.2 Absorção

A Tabela 6.2.1 apresenta a energia dos picos de oxidação e redução para todas as amostras. Além disso, mostra os valores do *gap* de energia para todas as amostras.

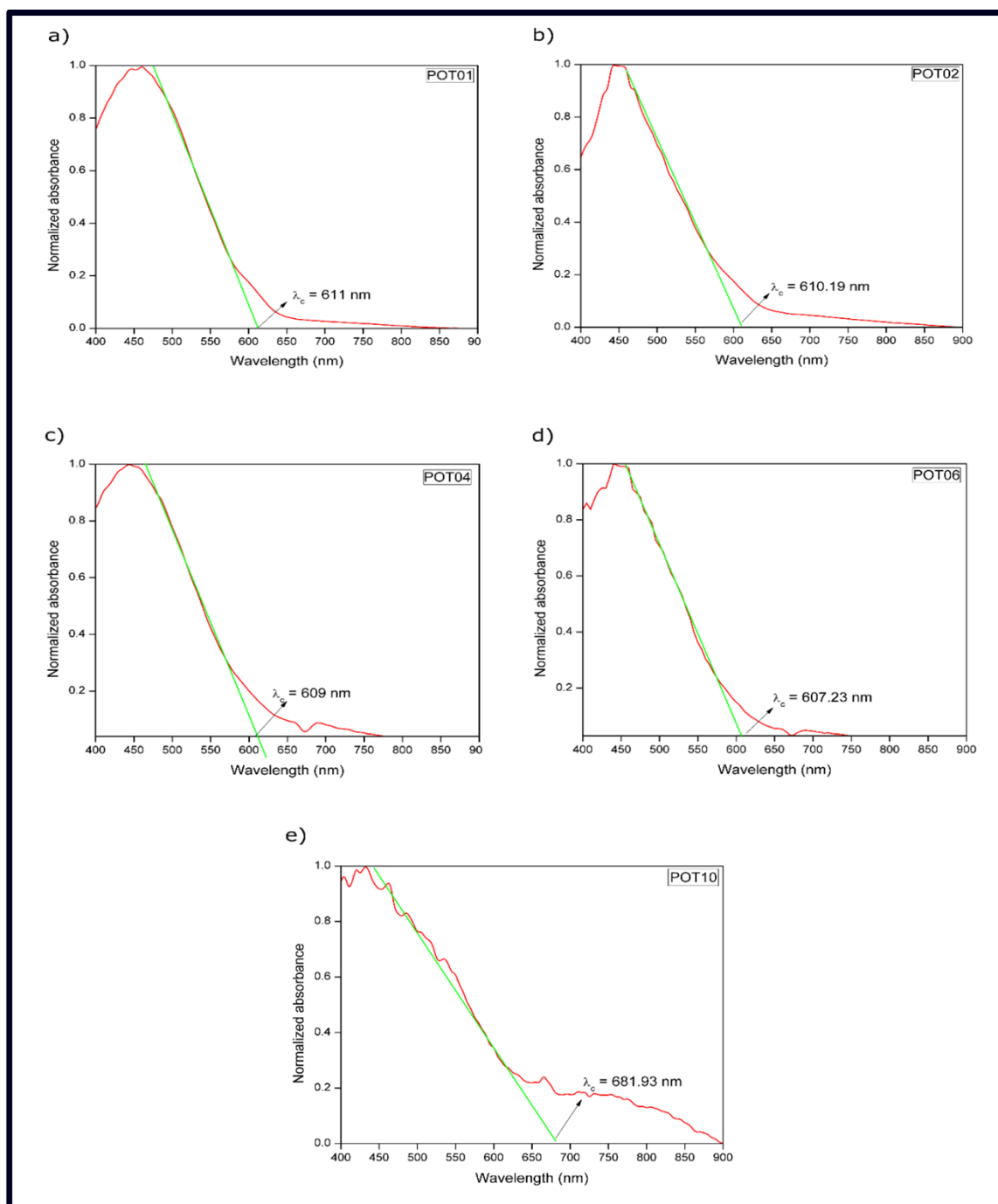
**Tabela 6.2.1 - Picos de oxidação e redução, energia de oxidação, comprimento de onda de corte ( $\lambda_c$ ),  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  e  $E_{gap}$  valores para cada amostra.**

Amostra	Pico de Oxidação (eV)	Pico de Redução (eV)	$E_{oxi}$ (eV)	Comprimento de onda de corte ( $\lambda_c$ ) (nm)	$E_{HOMO}$ (eV) ( $\pm 0,02$ )	$E_{LUMO}$ (eV) ( $\pm 0,02$ )	$E_{gap}$ (eV) ( $\pm 0,02$ )
POT01	-	0,90	-	611 $\pm$ 6	-	-	2,03
POT02	1,20	0,79	0,88 $\pm$ 0,01	610 $\pm$ 7	-5,31	-3,28	2,03
POT04	1,38	0,72	0,90 $\pm$ 0,01	609 $\pm$ 8	-5,32	-3,39	2,03
POT06	1,55	0,61	0,89 $\pm$ 0,2	607 $\pm$ 6	-5,33	-3,29	2,04
POT10	1,83	0,38	0,877 $\pm$ 0,007	682 $\pm$ 7	-5,31	-3,49	1,82

*Fonte: Adaptado e traduzido com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.*

A  $E_{gap}$  foi obtida experimentalmente a partir de espectros de absorção UV-Vis calculando o comprimento de onda de corte ( $\lambda_c$ ), para cada uma das amostras como mostra a Figura 6.2.1.

Os erros foram calculados a partir dos ajustes das curvas de uma região mais linear possível e sua extrapolação com projeção no eixo horizontal tomando como referência o ponto de intersecção de duas retas e levando em consideração a maior e menor inclinação.



**Figura 6.2.1 - Espectros de absorção padrão dos filmes depositados em todos os ciclos, exemplificando como determinar o comprimento de onda de corte. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.**

Também obtivemos experimentalmente o nível de energia do HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) a partir do voltamograma cíclico, considerando o *bandgap* como  $\lambda_c$  e calculando a energia LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) para todos os filmes de P3OT. Para obter os níveis de  $E_{\text{HOMO}}$  e  $E_{\text{LUMO}}$ , foi adicionado um valor de compensação a energia de oxidação ( $E_{\text{OXI}}$ ), que corresponde a energia de ativação ( $E_{\text{at}}$ ) do eletrodo de referência (RE) que foi usado no processo de polimerização. Foi usado na



voltametria cíclica um RE de Ag/AgCl e atribuído a ele o valor  $E_{at} = 4,43$  eV para a energia de ativação. A Figura 6.2.1 mostra o método usado para calcular o  $\lambda_c$  para todas as amostras [7, 8, 26, 40]. Usando este método fica fácil calcular  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  ( $E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_{gap}$ ).

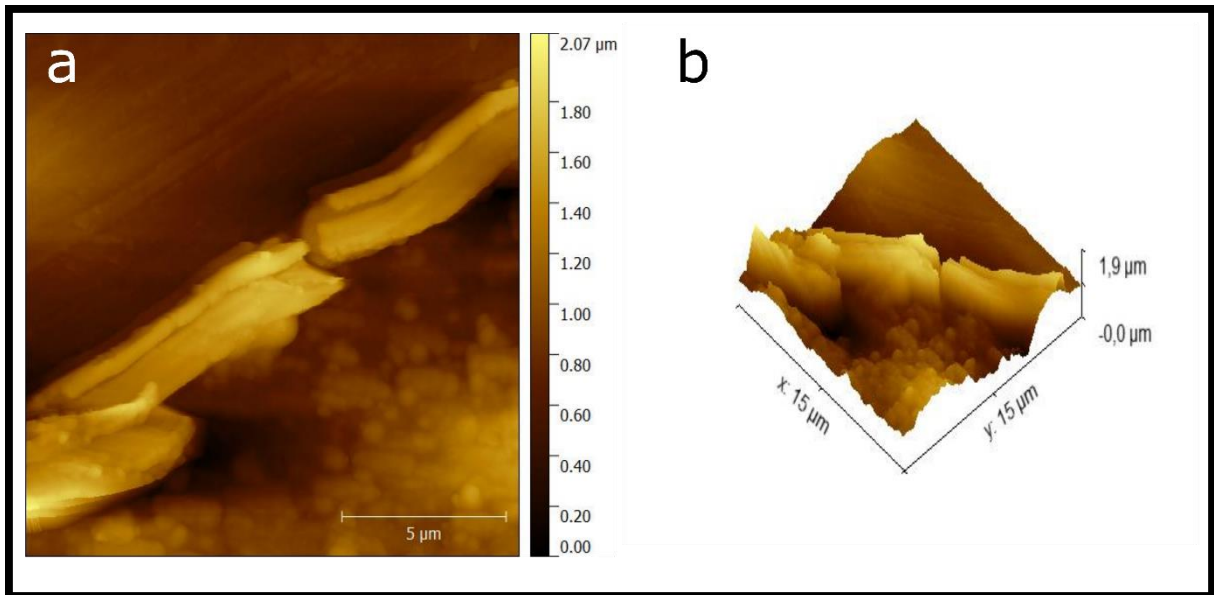
A absorção de luz medida pela técnica UV-Vis é mais significativa para filmes mais espessos e densos (POT10), embora seja parcialmente opaco em comparação com filmes mais finos (POT01), parcialmente translúcido. Geralmente, a intensidade do espectro de absorção é proporcional à espessura e à condição de síntese. Assim, espera-se menor absorção para filmes finos preparados com menor número de ciclos voltamétricos e/ou formação não homogênea devido ao processo de eletro-polimerização. Desta forma, são esperados mais padrões de absorção para as amostras preparadas com mais ciclos e/ou estruturas homogêneas.

### 6.3 AFM

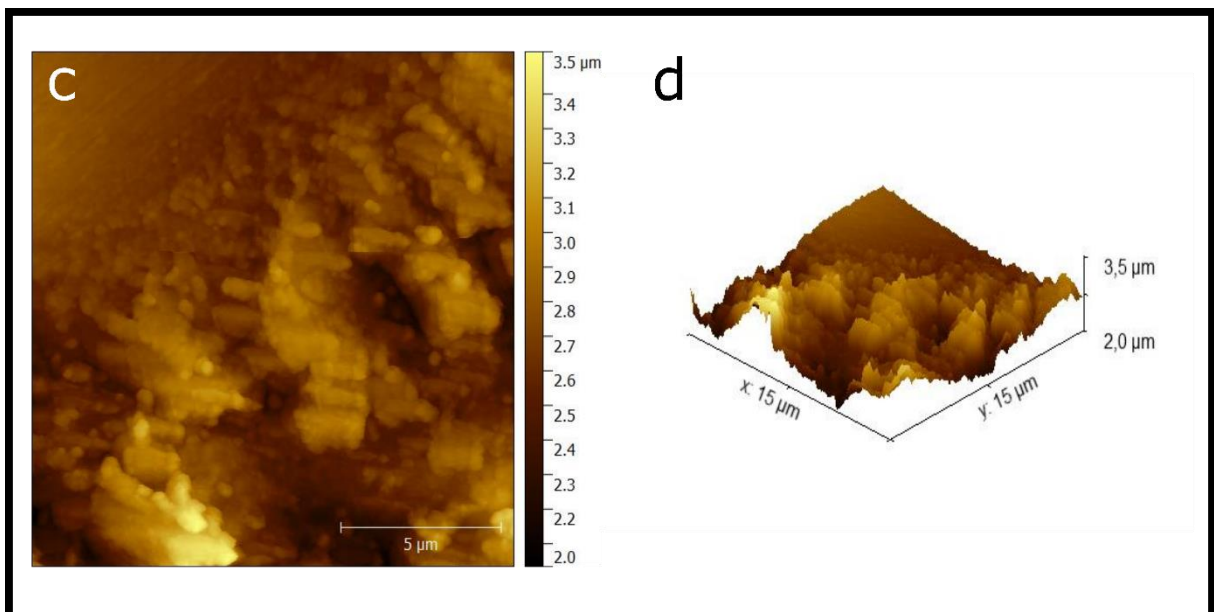
Através da técnica de microscopia de força atômica (AFM), foram medidas as espessuras das seguintes amostras: POT02, POT04, POT06 e POT10. A microscopia de força atômica atualmente vem sendo muito aplicada no estudo de polímeros, sendo um dos principais métodos para a caracterização topográfica desses materiais. A metodologia de medida de espessura do filme consistiu em fazer quatro riscos na amostra para a formação de degraus que permitissem a avaliação da espessura. O modo de medida foi o Tapping. Para a execução das medidas de AFM, primeiro se faz riscos na amostra usando um bisturi. A amostra é posicionada no porta-amostra, ao qual é realizado a escolha de um perfil para fazer as medidas das diferenças de altura entre a superfície do filme e do substrato. A espessura de todos os filmes é mostrada na Tabela 6.3.1.

**Tabela 6.3.1- Medidas da espessura de cada filme por AFM e as correntes de pico de oxidação.**

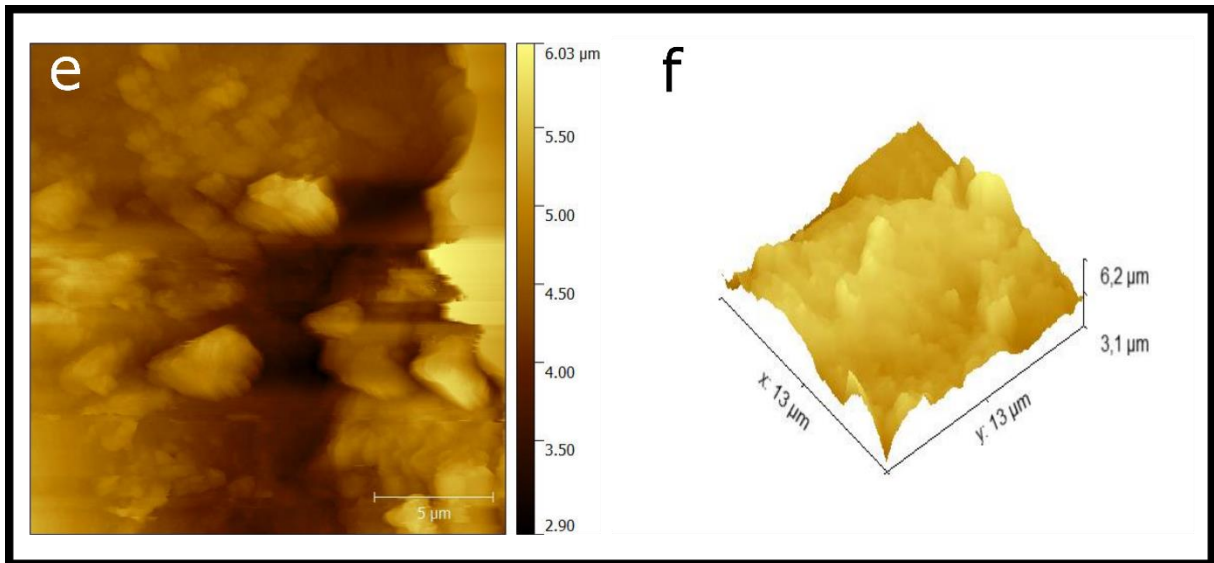
Amostra	Corrente pico de oxidação (mA)	Espessura (nm)
POT01	-	-
POT02	2,823	210±26
POT04	4,667	514±95
POT06	8,695	740±48
POT10	10,071	1325±130



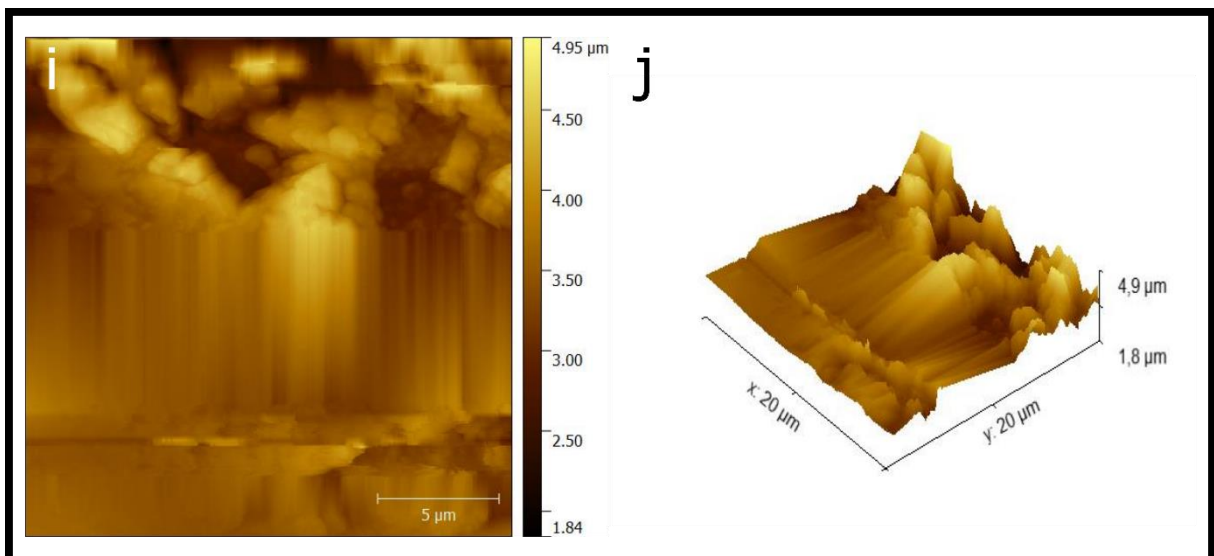
*Figura 6.3.1 - a) imagem de AFM da amostra POT02. b) imagem de rugosidade da superfície. As imagens foram obtidas no modo tapping, com uma área digitalizada de 13 x 13 mm<sup>2</sup>. Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal.*



*Figura 6.3.2 - c) imagem de AFM da amostra POT04. d) imagem de rugosidade da superfície. As imagens foram obtidas no modo tapping, com uma área digitalizada de 13 x 13 mm<sup>2</sup>. Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal.*



**Figura 6.3.3 - e) imagem de AFM da amostra POT06. f) imagem de rugosidade da superfície. As imagens foram obtidas no modo tapping, com uma área digitalizada de 13 x 13 mm<sup>2</sup>. Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal.**



**Figura 6.3.4 - i) imagem de AFM da amostra POT10. j) imagem de rugosidade da superfície. As imagens foram obtidas no modo tapping, com uma área digitalizada de 13 x 13 mm<sup>2</sup>. Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal.**

Verificou-se que o grau de rugosidade é maior nos filmes de P3OT crescidos com maior número de ciclos voltamétricos. Isso pode ser constatado, visualizando os valores nas imagens de AFM no eixo z. Provavelmente, isso acontece devido à mudança das condições de condutividade entre a camada de FTO e as outras camadas sobrepostas do polímero. Ou seja, a condutividade é diminuída a medida que as camadas são depositadas. A primeira camada é

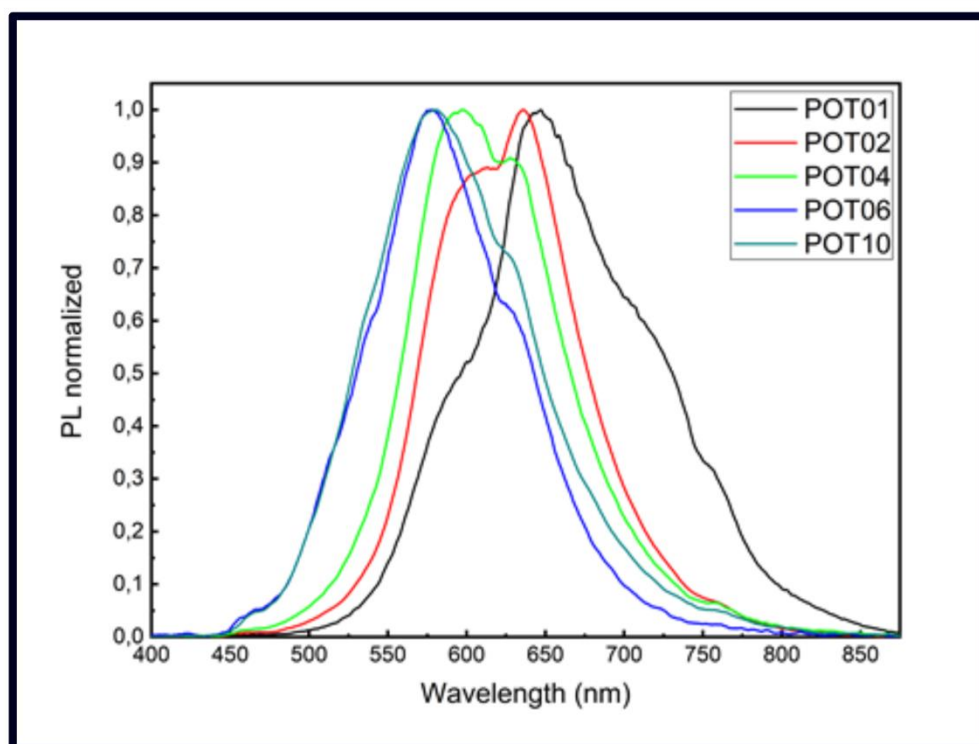
depositada sobre FTO. Entretanto, a segunda camada é depositada em P3OT que é menos condutor em relação ao FTO e assim sucessivamente.

Pode se observar nas imagens de AFM de todas as amostras, a presença de platôs indicando uma não homogeneidade na deposição das multicamadas. Estas podem estar associadas a formação de agregados durante o processo de eletrodeposição. Fica evidente que o grau de agregação e o tamanho do cluster dos filmes afetam os valores de rugosidade. Os vários tamanhos de clusters provocaram a diferença na morfologia da superfície dos filmes de P3OT, como podem ser vistos nas imagens de AFM. Como consequência, os filmes mais espessos nos substratos contendo FTO tem grãos maiores e se tornam mais ásperos.

É interessante uma análise estatística, morfológica e fractal por AFM de filmes finos de P3OT crescidos por voltametria cíclica em substrato de vidro contendo ITO comparando com FTO, bem como outros métodos de síntese eletroquímica como a cronocoulometria. Técnicas eletroquímicas e métodos AFM são usados para estudar a superfície e a morfologia de polímeros semi-condutores por vários pesquisadores.

## 6.4 Fotoluminescência

A Figura 6.4.1 apresenta os espectros de PL normalizados para todas as amostras.



**Figura 6.4.1 - Espectros de PL normalizados para todas as amostras. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.**

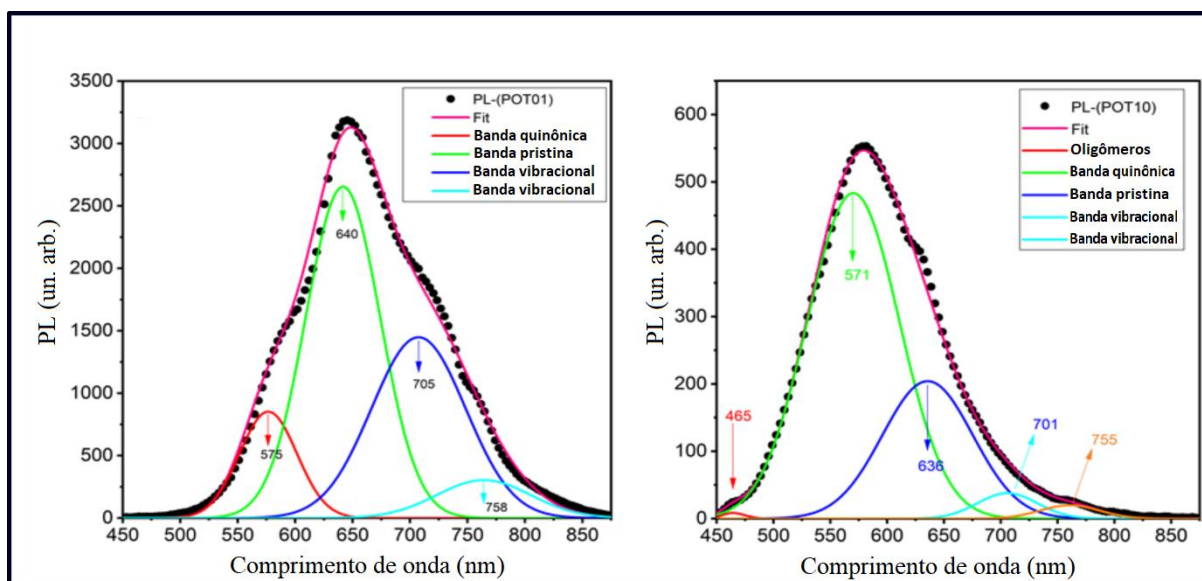
Os espectros de PL para os filmes POT06 e POT10 mostram emissões em menores comprimento de onda (*blueshift*) em comparação ao filme mais fino POT01. Associamos esse efeito à formação de oligômeros nos filmes mais espessos devido a desordem conformacional e a temperatura ambiente. [21]. Essencialmente, o espectro de emissão dos P3ATs, tem duas contribuições diferentes: (i) estruturas quinônicas (energia mais elevada) e (ii) estruturas pristinas (energia mais baixa). Ambas as estruturas estão associadas a presença de ânion BF<sub>4</sub> na solução de sintetização [7, 21, 118-123]. A estrutura quinônica é o resultado de uma ligação química dos ânions BF<sub>4</sub> com o polímero, sendo as estruturas pristinas sem esta ligação química. Por outro lado, a mudança da banda de emissão pode ser atribuída à formação de cadeias com diferentes comprimentos moleculares e comprimento de conjugação efetivo [41]. Outra explicação pode ser associada aos modos vibracionais das estruturas quinônicas e pristinas [8, 41, 124]. A Tabela 6.4.1 apresenta a posição máxima do espectro de emissão para todas as amostras.

**Tabela 6.4.1 Comprimento de onda máximo de emissão de PL e o equivalente em energia para todas as amostras e espessura de cada filme.**

Amostra	Máximo de emissão (nm)	Máximo de emissão (eV)	Espessura (nm)
POT01	646±7	1,92±0,02	-
POT02	635±6	1,95±0,02	210±26
POT04	597±10	2,07±0,04	514±95
POT06	578±2	2,15±0,01	740±48
POT10	582±1	2,130±0,01	1325±130

Fonte: Adaptado e traduzido com permissão da **Springer Nature Customer Service Centre GmbH**: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.

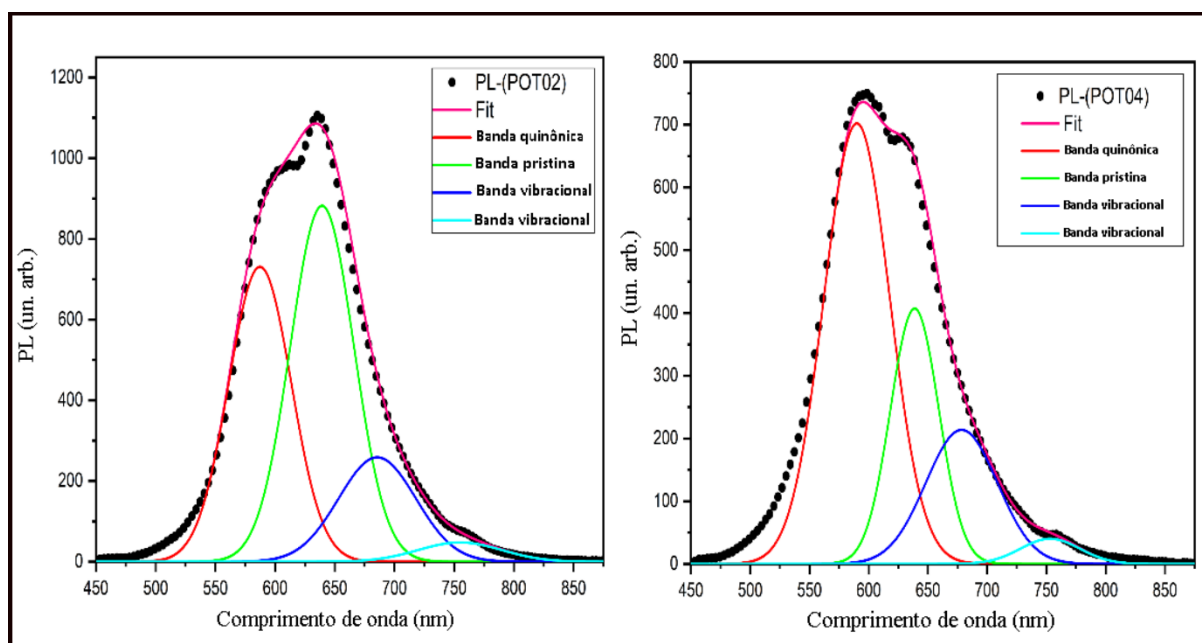
A amostra POT01 apresenta a emissão máxima em cerca de 646 nm (1,91 eV). Este valor está de acordo com os valores obtidos por outros autores para as contribuições pristinas [125]. As outras amostras apresentam emissões para estados mais energéticos do espectro, sugerindo a presença de estruturas quinônicas [8, 126]. A Figura 6.4.2 mostra os espectros e a deconvolução das bandas das emissões de PL para as amostras POT01 e POT10.



**Figura 6.4.2 - Deconvolução dos espectros de PL para as amostras: a) POT01 e b) POT10. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.**

A Figura 6.4.2 mostra as contribuições responsáveis pela formação dos espectros de emissão, através da deconvolução utilizando funções gaussianas, para as amostras POT01 e POT10, respectivamente. Esse procedimento é bastante utilizado para os polímeros da família dos P3Ats [21].

Primeiro, é considerada a possibilidade de mudanças estruturais devido à presença de dopantes na solução [21] e também é considerado a contribuição do dopante nos espectros de emissão, conforme estabelecido para a família dos P3ATs [21, 26] na janela de energia das cadeias poliméricas ou oligômeros [26, 29]. Também é necessário acrescentar duas bandas de energia que representam as interações que o elétron pode estabelecer com os modos vibracionais. Os modos vibracionais estão relacionados com o grupo de ligação C=C [121].



**Figura 6.4.3 - Deconvolução dos espectros de PL para as amostras POT02 e POT04.**

A Figura 6.4.3 mostra a deconvolução dos espectros de PL para as amostras POT02 e POT04 e verifica-se que praticamente todos os espectros obtidos possuem as mesmas características. Analisando os espectros observa-se que podem ser formados por duas ou mais contribuições, estas podem ser decorrentes das diversas interações que o ânion presente na solução eletrolítica pode causar nas cadeias poliméricas [7, 21]. Essas interações entre o eletrólito e as cadeias poliméricas também podem causar o deslocamento dos máximos de emissão dos espectros devido à criação de estruturas diferentes, como as estruturas quinônicas e pristinas [7, 26], ou devido a delimitação do comprimento das cadeias poliméricas [26]. Todas essas estruturas criadas pela interação podem influenciar no deslocamento dos máximos de emissão nos espectros.



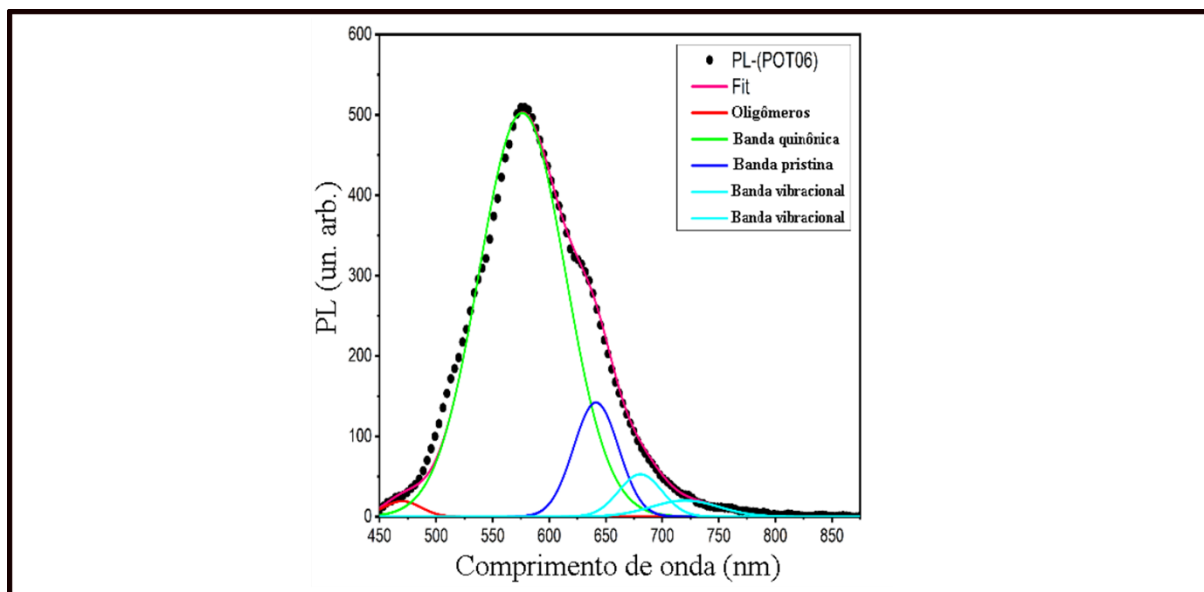


Figura 6.4.4 - Deconvolução do espectro de PL para a amostra POT06.

Na Figura 6.4.4, é apresentado o espectro deconvoluido de PL para a amostra POT06. Para a amostra POT06, é observada em torno de 475 nm a formação de oligômeros. Esse tipo de estrutura está relacionado a cadeias mais curtas que podem causar o deslocamento dos espectros para menores comprimentos de onda, ou seja um *blueshift*.

As principais estruturas presentes nestes polímeros são, as estruturas pristinas e as estruturas quinônicas. Sendo as pristinas, sem a presença de agentes dopantes e as quinônicas com a presença de agentes dopantes que é uma das características da síntese por eletroquímica [21, 26].

Essas contribuições foram obtidas através da deconvolução, utilizando múltiplas funções gaussianas. Os resultados sugerem que os espectros de PL são compostos de quatro principais contribuições: banda quinônica, banda pristina, e duas bandas associadas aos modos vibracionais como mostra a tabela 6.4.2.

Tabela 6.4.2 - A tabela apresenta o máximo de cada contribuição para o espectro de PL e a primeira e segunda réplica vibracional para todas as amostras.

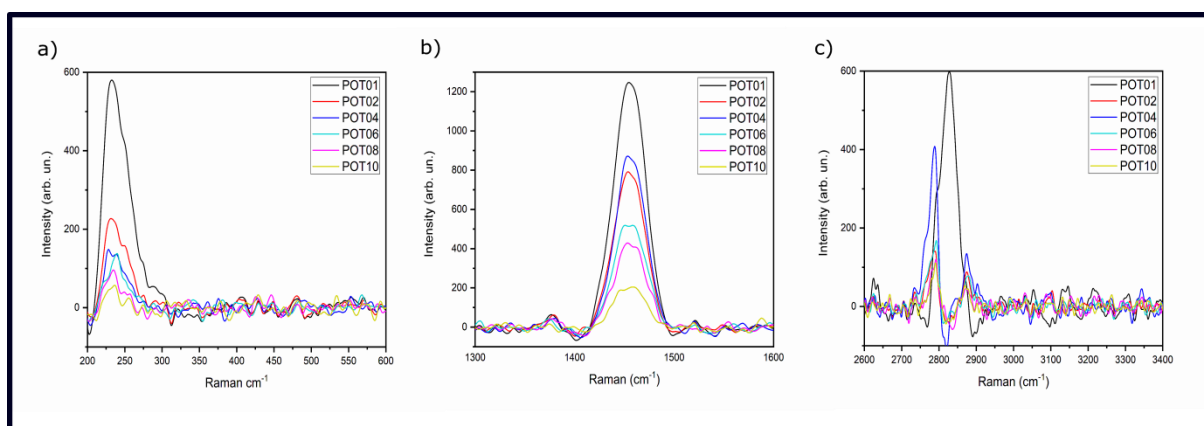
Amostra	Oligômeros nm≡(eV)	Banda quinônica $h\nu$ nm≡(eV)	Banda pristina $h\nu_0$ nm≡(eV)	1ª Banda vibracional $h\nu_1$ nm≡(eV)	2ª Banda vibracional $h\nu_2$ nm≡(eV)	$\Delta\nu_1 = \nu_0 - \nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_{11} = \nu_0 - \nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )
POT01	-	577 (2,15)	642 (1,93)	707 (1,75)	764 (1,62)	1432	2487
POT02	-	587 (2,11)	640 (1,94)	705 (1,76)	754 (1,64)	1441	2363
POT04	-	583 (2,13)	635 (1,95)	700 (1,77)	760 (1,63)	1462	2745
POT06	507 (2,44)	575 (2,16)	642 (1,93)	706 (1,77)	-	1412	-
POT10	465 (2,67)	571 (2,17)	636 (1,95)	701 (1,77)	755 (1,64)	1458	2478

Fonte: Adaptado e traduzido com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.

As contribuições centradas em 575 nm (2,15 eV), foram atribuídas à formação de estruturas quinônicas, enquanto o outro pico centrado em 640 nm (1,93 eV) foi associado à estrutura pristina [21, 120]. Essas duas bandas são as principais para a formação do espectro de emissão dos filmes de P3OT, enquanto o espectro de PL apresenta duas outras bandas, a 705 nm (1,76 eV) e aproximadamente 758 nm (1,64 eV), que podem ser associadas aos modos vibracionais opticamente ativos para a estrutura do P3OT [21, 120, 125]. Também, para filmes mais espessos (POT06 e POT10), uma faixa adicional está associada à emissão de oligômeros. Além disso, para estes filmes, nota-se um significativo decréscimo na contribuição da banda vibracional (1,76 eV e 1,64 eV) para o espectro de PL. Atribuímos este efeito à espessura dos filmes. Para filmes mais finos, há um pequeno grau de liberdade molecular para dissipação de energia em comparação com filmes mais espessos e conseqüentemente, observa-se a presença de pólarons. Uma limitação inerente aos filmes poliméricos crescidos por eletroquímica é a adsorção do sal (dopante) da solução eletrolítica na amostra. O dopante que se adere junto ao filme no substrato contribui para o aumento do pico da contribuição associada as estruturas quinônicas. Um processo químico denominado de desprotonação pode reduzir a quantidade desse agente dopante nos filmes de P3OT. Outro processo de retirada do sal, seria a imersão do filme em uma solução contendo o solvente utilizado no crescimento dos filmes, porém, sem o monômero e a aplicação de potências de redução usando a voltametria cíclica. Esses processos não foram usados no desenvolvimento desse trabalho.

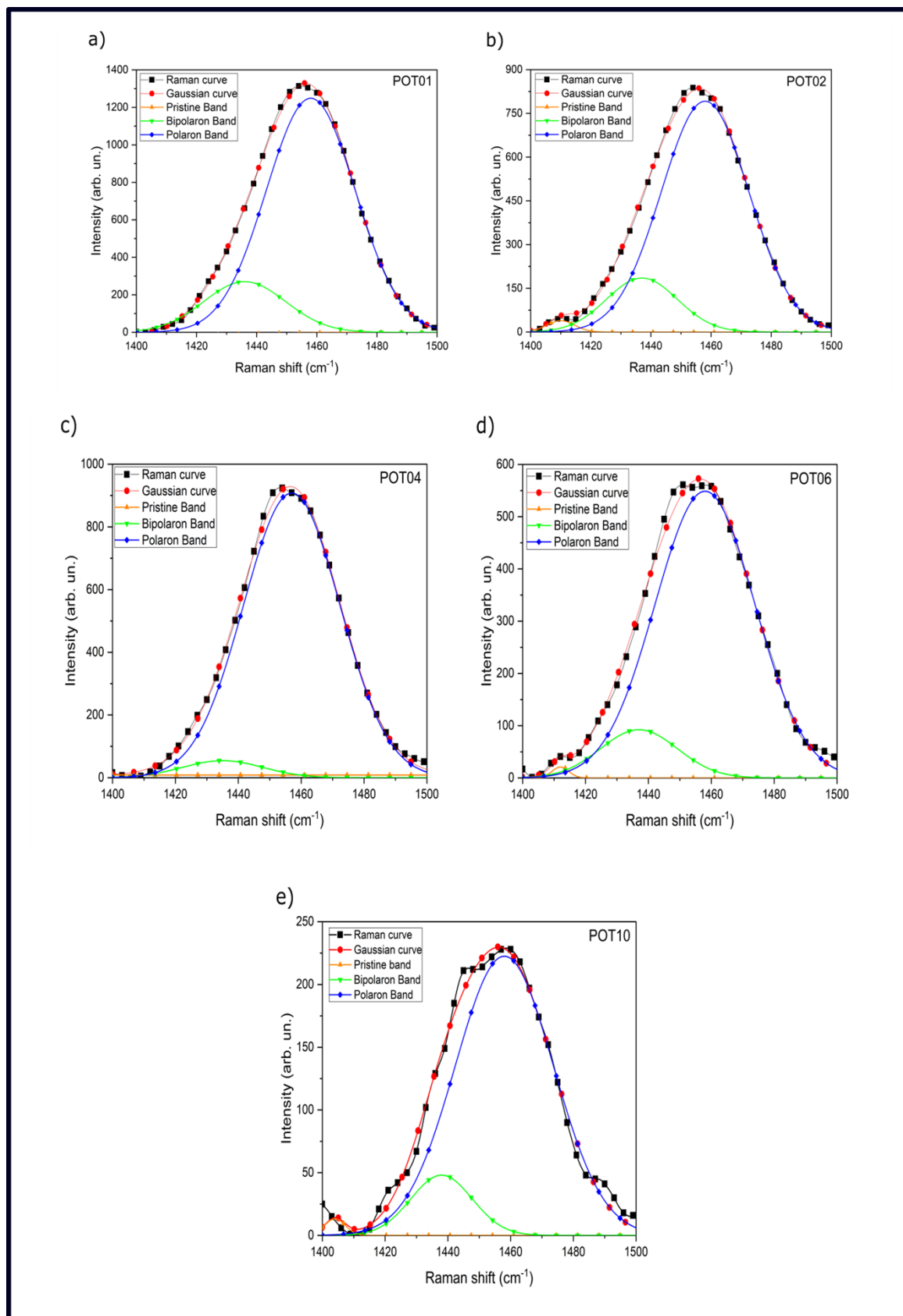
## 6.5 Espectroscopia Raman

Kanemoto e colaboradores [121] e Kobayashi e colaboradores [124] identificaram transições intercadeias no experimento de PL devido ao grupo químico tiofeno [82, 83]. Também foi observado duas bandas nos espectros de P3OT, em aproximadamente 1,76 eV e aproximadamente 1,64 eV. Foi atribuído estas bandas às formações de pólarons e bipólarons e outras vibrações na banda  $\pi \rightarrow \pi^*$ . É bem conhecido que nas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  o modo vibracional de dissipação de energia ocorre entre as sub-bandas permitidas. A energia ( $\Delta v'$ ) atribuída aos modos eletrônicos vibracionais gerados é exatamente a diferença entre a energia associada à banda puramente eletrônica da cadeia polimérica energética menos emissiva (pristina) e a primeira réplica vibracional [8, 53, 128-130]. A tabela 6.4.2 também apresenta os resultados dos cálculos para a primeira e segunda réplica vibracional para todas as amostras. Os valores obtidos para ( $\Delta v'$ ) são equivalentes à faixa do estiramento assimétrico da ligação C=C para o anel tiofeno (aproximadamente  $1450 \text{ cm}^{-1}$ ) [131, 132] obtido a partir da espectroscopia Raman. Para confirmar a observação anterior, também realizamos o experimento de espectroscopia Raman para todas as amostras. Na Figura 6.5.1 **a**, observamos uma faixa Raman em aproximadamente  $245 \text{ cm}^{-1}$  associada à torção do plano do  $\text{CH}_3$  [42, 132, 133], onde a intensidade da banda diminui com o aumento da espessura do filme. O modo vibracional associado ao estiramento da ligação C=C para o anel tiofeno da família dos polímeros P3ATs foi observado a  $1445 \text{ cm}^{-1}$ , ver figura 6.5.1 **b** e está em concordância com a literatura [7]. Observamos também bandas Raman na faixa de  $2750$  à  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , (ver Figura 6.5.1 **c**) associadas ao estiramento do CH [38, 131, 132].



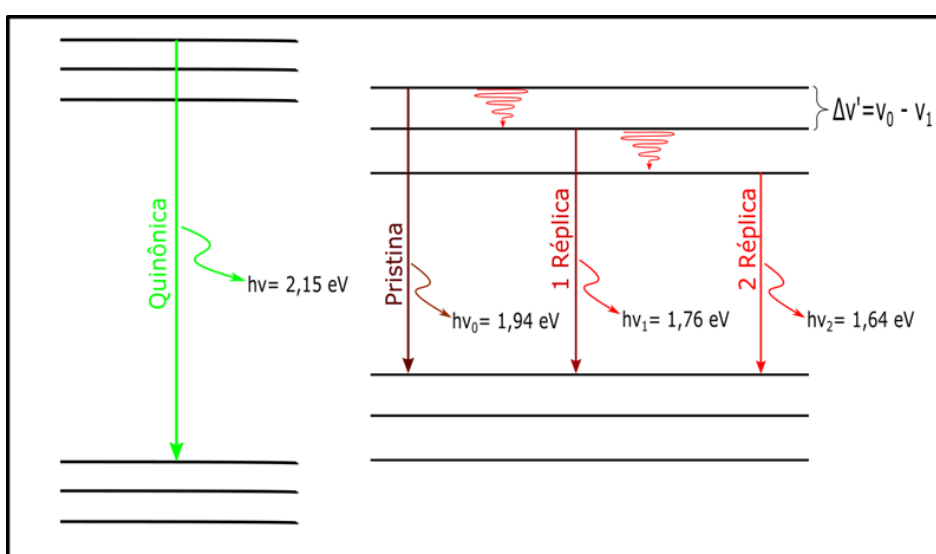
**Figura 6.5.1 - a) Banda Raman em  $\sim 245 \text{ cm}^{-1}$ . b) Banda Raman em  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ . c) Mostrando uma banda na faixa de  $2750$  à  $2900 \text{ cm}^{-1}$ . Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Reference 8, Copyright 2020.**

A Figura 6.5.2 mostra a deconvolução do espectro Raman para todas as amostras na faixa de 1400 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras POT01, POT02, POT04, POT06 e POT10 respectivamente. A análise dessas deconvoluções, revela a principal contribuição para a formação do espectro. Consideramos esta faixa fundamental para a análise porque o estiramento simétrico e anti-simétrico da C=C é sensível às mudanças na estrutura do anel tiofênico; de acordo com Yin et al. [41, 42]. A faixa de 1378 a 1450  $\text{cm}^{-1}$  é sensível ao elétron  $\pi$  deslocalizado. A deconvolução do espectro entre 1400 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  sugere três frequências características (1404  $\text{cm}^{-1}$ , 1436  $\text{cm}^{-1}$  e 1458  $\text{cm}^{-1}$ ). Atribuímos à banda com o pico em 1404  $\text{cm}^{-1}$  à emissão de cadeias aromáticas do anel tiofênico, a banda referente ao pico em 1436  $\text{cm}^{-1}$  à existência de bipólaron e a banda com o pico em 1458  $\text{cm}^{-1}$  a formação de pólarons [41, 42, 131, 132]. Desta forma é possível associar a existência de fônons observados no espectro de PL gerado a partir do estiramento da ligação C=C do anel tiofênico com a presença de pólarons e bipólaron.



**Figura 6.5.2 - Deconvolução espectro Raman para todas as amostras. Fonte: Reimpresso com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.**

Para maior clareza, apresentamos na Figura 6.5.3 um diagrama esquemático das transições intra e inter-cadeia observadas nas amostras. As transições ocorrem em primeiro lugar através da transição entre cadeias, associadas à transferência de energia das cadeias quinônicas para as cadeias pristinas [8, 40] (Transferência Foster). Em seguida, ocorre a transição intra-cadeia na estrutura pristina, tal como identificada no espectro de PL. Finalmente, o processo não-radiativo do modo multi-vibracional ocorreu através do anel tiofênico C=C no que diz respeito ao princípio da conservação de energia.



**Figura 6.5.3 - Esquema simplificado do diagrama de energia e o processo de transferência de energia Förster para o P3OT sintetizado eletroquimicamente. Adaptado com permissão da Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Reference 8, Copyright 2020.**

## 7. CONCLUSÕES

Devido às características ópticas e eletroquímicas dos filmes de P3OT, existe um enorme potencial para aplicação como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos. No entanto, a qualidade estrutural é necessária para criar condições favoráveis ao desempenho dos dispositivos; portanto, uma boa morfologia e homogeneidade são desejáveis. Existem dificuldades no transporte de cargas para sistemas com microestruturas complexas semi-cristalinas (com cristais e domínios amorfos). Para uma compreensão profunda da associação entre a microestrutura e as propriedades funcionais dos filmes de P3OT é necessário um controle preciso e fino da nucleação e do seu processo de crescimento. Os espectros de absorção demonstram uma capacidade significativa de absorção de energia no comprimento de onda visível para os filmes finos de P3OT. Esta característica ficou mais acentuada para os filmes mais espessos e homogêneos. Esta característica já foi observada anteriormente para outros polímeros da família dos P3ATs. Com base nos estudos elaborados neste trabalho, foi possível observar uma importante correlação entre o comportamento dos pólarons e bipólarons com a espessura dos filmes do polímero em estudo e também a contribuição da formação de clusters devido ao crescimento aleatório das cadeias poliméricas. Para isso usamos técnicas consolidadas de caracterização ópticas e vibracional, tais como absorção UV-Vis, Fotoluminescência e Raman. Encontramos quatro contribuições principais para os espectros de PL atribuídos aos seguintes: (i) à estrutura quinônica, (ii) à estrutura pristina e (iii) a duas bandas associadas à réplicas de fônons. Os fótons com energia superior a energia de gap, geram elétrons foto excitados durante o processo de excitação do material, mas parte da energia absorvida pelo elétron é dissipada pela geração de fônons (devido a processos intra e inter-cadeia). O processo inter-cadeia, responsável pelo transporte de carga, interage fortemente nos dispositivos optoeletrônicos e assim, a diminuição da ordem das moléculas facilita o aumento da geração de fônons e, conseqüentemente, diminui a transferência e/ou transporte de elétrons foto-excitados, característica indesejável para uma camada ativa.

## 7.1 Propostas de trabalhos futuros

No decorrer do período no qual este trabalho foi desenvolvido várias possibilidades foram cogitadas para a melhora das propriedades do P3OT na forma de filmes finos crescidos por eletroquímica com a intenção de usar esse tipo de polímero em aplicações tecnológicas, como exemplo, um dispositivo fotovoltaico OPVC. Dentre elas são:

- A complementação com outras técnicas de caracterização de filmes poliméricos para melhor entendimento e a melhor correlação das respostas apresentadas por esse material que tem como base o politiofeno. Como exemplos de técnicas para a caracterização a espectroscopia de impedância eletroquímica, FTIR e PL com controle de temperatura.
- Produzir um dispositivo fotovoltaico usando o P3OT e o óxido de grafeno reduzido para a formação de uma blenda e correlacionar os efeitos de interface nos processos de dissociação dos éxcitons e coleta dos portadores de cargas com uma voltagem de circuito aberto foto-gerada.
- Estudar a eficiência do processo fotovoltaico de um dispositivo usando o P3OT e o óxido de grafeno reduzido como blenda, através da curva de corrente versus tensão em uma carga puramente resistiva (resistor de carvão), como exemplo um resistor de década variável, através de um sistema de controle e aquisição de dados, que pode ser implementado usando instrumentação e software de baixo custo, como exemplos um DAQ e rotinas criadas em Labview. Como exemplo: o nosso sistema de aquisição e controle de dados desenvolvido e testado na época do mestrado em Física do mesmo programa de pós-graduação do Instituto de Física da UFMT. Esse trabalho foi publicado na extinta revista *Saber Eletrônica* número 450.
- Crescer outros polímeros da família dos P3ATs na forma de filmes finos depositados por *spin-coating*, como exemplos o P3HT, P3MT, podendo estudar a variação da camada ativa desses polímeros ou como blenda P3HT:PCBM e a camada transportadora de buracos que pode ser, a blenda PEDOT:PSS ou a blenda PEDOT:PSS:GO e também realizar as caracterizações ópticas e elétricas com o objetivo de estudar as propriedades fotofísicas e a interação entre as diferentes camadas depositadas.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mano, E. B.; Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*, Edgard Blücher LTDA, 2ª Edição. São Paulo, 1999.
- [2] Dias, I. F. L.; Da Silva, M. A. T. *Polímeros Semicondutores*, 1ª Edição. São Paulo: CIP, 2012.
- [3] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Conjugated Polymers and Related Materials*, Interconnect. Chem. Electron. Struct., vol. 107, pp. 1324–1338, 2007.
- [4] Singh, R.; Kumar, J.; Singh, R. K.; Kaur, A.; Sood, K. N.; Rastogi, R. C. *Effect of thermal annealing on surface morphology and physical properties of poly(3-octylthiophene) films*, *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 21, pp. 9126–9132, 2005.
- [5] Audenaert, M.; Gusman, G.; Deltour, R. *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, 1977.
- [6] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, pp. 578–580, 1977.
- [7] Therézio, E. M. *et al.*; *Emission ellipsometry as a tool for optimizing the electrosynthesis of conjugated polymers thin films*, *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 255–260, 2013.
- [8] Nascimento, C. A. *et al.*; *Inter- and intrachain transition analyses by photoluminescence and Raman Spectroscopy of electrochemically synthesized P3OT films*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 9, pp. 6629–6635, 2020.
- [9] Gök, A.; Osmastóva, M.; Yavuz, A. G. *Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants*. *Synthetic Metals*, v. 157, p.23-29, 2007.
- [10] Yan, J. F.; Saunders, B. R. *Third-generation solar cells: a review and comparasion of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells*. *Rsc Sdvances*. 2014, 4, 43286-43314.
- [11] Abdullah Yousef Alsalloum, Bekir Tured, Xiaopeng Zheng, Somak Mitra, Ayan A. Zhumeckenov, Kwangjae Lee, Partha Maity, Issam Gereige, Ahmed Alsaggaf, Iman S Rogan, Omar F. Mohammed, and Osman M. Bakr. *Low Temperature Crystallization Enables 21,9% Efficient Single-Crystal MAPbI3 Inverted Perovskite Solar Cells*. *ASC Energy Lett.* 2020, 5, 2, 657-662.

- [12] Nora Schopp, Viktor V. Brus, Jaewon Lee, Guillermo C. Bozan, and Thuc-Quyen Nguyen. *A Simple Approach for Unraveling Optoelectronic Processes in Organic Solar cells under Short-Circuit Conditions*. *Adv. Energy Mater.* 2020, 2002760.
- [13] Akchheta Karki, Joachim Vollbrecht, Alana L. Dixon, Nora Schopp, Max Schrock, G. N. Manjunatha Reddy, and Thuc-Quyen Nguyen. *Understanding the High Performance of over 15 % Efficiency in Single-Junction Bulk Heterojunction Organic Solar Cells*. *Adv. Energy Mater.* 2019, 1903868.
- [14] Silva, M. A. T. *Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos*. 2009. Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [15] Bianchi, R. F. *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [16] Kanemoto, K. *et al.* *Intrachain photoluminescence properties of conjugated polymers as revealed by long oligothiophenes and polythiophenes diluted in an inactive solid matrix*, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 23, pp. 1–11, 2006.
- [17] Lei Ying, Fei Huang & Guillermo C. Bazan. *Regioregular narrow-bandgap-conjugated polymers for plastic electronics*. *Nature Communications*. 2017, 14047.
- [18] Huaqian Liu, You Wang, Wangi Mo, Hongliang Tang, Zhiyoung Cheg, Yu Che, Shitong Zhang, Hongwei ma, Bin Li, and Xiaobai Li. *Dendrimer-Based, High-Luminescence Conjugated Microporous Polymer Films for highly Sensitive and Selective Volatile Organic Compound Sensor Arrays*. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 1910275.
- [19] Dandan Miao, Cyril Aumaître and Jean-François Morin. *Photochemical Synthesis of  $\pi$ -Extended Ullazine Derivatives as New Electron Donor for Efficient Conjugated D-A Polymers*. *J. Name.*, 2012, 00, 1-3.
- [20] Leal, R. C.; Neto, J. M. M.; Lima, F. D. C. A.; Feitosa, C. M. *A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica*, *Quim. Nova*, vol. 33, no. 5, pp. 1211–1215, 2010.
- [21] Therézio, E. M. *Análise Das Propriedades Ópticas E Caracterização Do Poli(3-Octiltiofeno) Sintetizado Eletroquimicamente*, no. February 2009, p. 112, 2009.
- [22] Therézio, E. M.; Piovesan, E.; Anni, M.; Silva, R. A.; Oliveira, O. N.; Marletta, A. *Substrate/semiconductor interface effects on the emission efficiency of luminescent polymers*, *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 4, 2011.
- [23] Pron, A.; Rannou, P. *Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors*, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 135–190, 2002.

- [24] Marletta, A. *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz*. (tese), Universidade de São Paulo: São Carlos, 2001.
- [25] Faez, R.; Reis, C.; De Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; De Paoli, M. *Polímeros Condutores, Química Nov. na Esc.*, vol. 11, pp. 13–18, 2000.
- [26] De Sá, S. S.; Basílio, F. C.; De Santana, H.; Marletta, A.; Therézio, E. M. *Electrochemical Deposition of P3AT Films Used as a Probe of Optical Properties in Polymeric System, Mod. Technol. Creat. Thin-film Syst. Coatings*, 2017.
- [27] Cheng, C. H. W.; Lonergan, M. C. *A conjugated polymer pn junction*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 34, pp. 10536–10537, 2004.
- [28] MacDiarmid, A. G. *synthetic metals: A novel role for organic polymers*, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 4–5, pp. 269–279, 2001.
- [29] Yoshino, K.; Manda, Y.; Sawada, K.; Onoda, M.; Ichi Sugimoto, R. *Anomalous dependences of luminescence of poly(3-alkylthiophene) on temperature and alkyl chain length*, *Solid State Commun.*, vol. 69, no. 2, pp. 143–146, 1989.
- [30] Zhang, X.; Wang, C.; Wang, P.; Du, J.; Zhang, G.; Pu, L. *Conjugated polymer-enhanced enantioselectivity in fluorescent sensing*, *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 6, pp. 3614–3620, 2016.
- [31] Rivnay, J.; Noriega, R.; Northrup, J. E.; Kline, R. J.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Structural origin of gap states in semicrystalline polymers and the implications for charge transport*, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 12, pp. 1–4, 2011.
- [32] Noriega, R. *et al.*, *A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers*, *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 1038–1044, 2013.
- [33] Filho, P. A. *Aplicação da Técnica de Elipsometria de Emissão para Caracterização de Materiais Luminescentes*. 2012. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Uberlândia.
- [34] Coropceanu, V.; Demetrio, A.; Filho, S.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Bre, J. *Charge Transport in Organic Semiconductors*, pp. 926–952, 2007.
- [35] Sai, N.; Li, Z. Q.; Martin, M. C.; Basov, D. N.; Ventra, M. Di. *Electronic excitations and metal-insulator transition in poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistors*, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 4, pp. 1–9, 2007.
- [36] Silva, H. S. *Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos emissores de luz*, Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- [37] Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P. *Solitons in conducting polymers*, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, no. 3, pp. 781–850, 1988.

- [38] Samuel, I. D. W.; *Polymer electronics, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 358, no. 1765, pp. 193–210, 2000.
- [39] Borges, C. A. M. *Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*, Universidade de São Paulo, 2001.
- [40] GUILLET, J. *Polymer photophysics and photochemistry*. Cambridge University press. Cambridge, 1987.
- [41] Schura, A. B.; De Sá, S. S.; Silva, R. A.; De Santana, H.; Marletta, A.; Therézio, E. M. *Energy transfer processes in electrochemical P3HT thin films, J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 4, pp. 4289–4295, 2019.
- [42] Murphy, C. B.; Zhang, Y.; Troxler, T.; Ferry, V.; Martin, J. J.; Jones, W. E. *Probing Förster and Dexter energy-transfer mechanisms in fluorescent conjugated polymer chemosensors, J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 5, pp. 1537–1543, 2004.
- [43] Brenda, B.; Costa, D. A.; Cury, A. *Efeitos de Estados Agregados nas Propriedades Ópticas de Filmes Finos Poliméricos*, 2014.
- [44] Friend, R. H. *et al.*, *Electronic excitations in luminescent conjugated polymers, Solid State Commun.*, vol. 102, no. 2–3, pp. 249–258, 1997.
- [45] Junior, L. A. R.; Da Cunha, W. F.; E Silva, G. M. *Temperature effects on the scattering of polarons and bipolarons in organic conductors, J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 32, pp. 6272–6277, 2014.
- [46] Bagchi, B. *Photochemical funnel in stiff conjugated polymers: Interplay between defect mediated polymer conformations, side chain interactions and resonance energy transfer, Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. C*, vol. 109, pp. 36–64, 2013.
- [47] Stafström, S. *Electron localization and the transition from adiabatic to nonadiabatic charge transport in organic conductors, Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 7, pp. 2484–2499, 2010.
- [48] EISBERG, M. F. R.; RESNICK, R. [trad.] RIBEIRO, P. C.; SILVEIRA, E. F.; BARBOSA, *Física Quântica*. Rio de Janeiro: Elsevier editora Ltda, 1979.
- [49] Wang, G.; Yuan, C.; Lu, Z.; Wei, Y. *Enhancement of organic electroluminescent intensity by charge transfer from guest to host, J. Lumin.*, vol. 68, no. 1, pp. 49–54, 1996.
- [50] Aurélio, M. *et al.*, *Optical Properties of Thin Films of Meh-Ppv Produced By the Spin-Coating Technique At Different Rotational Speeds, Semin. Ciências exatas e da terra*, vol. 29, pp. 15–38, 2008.
- [51] Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, vol. 3<sup>a</sup>, no. 1. University of Maryland School of Medicine Baltimore, 1956.
- [52] Alberto Salleo, R. Joseph Kline, Dean M. DeLongchamp, and Michael L. Chabinyc.

*Microstructural Characterization and Charge Transport in Thin Films of Conjugated Polymers, Adv. Mater.* 22, 3812-3838, 2010.

[53] Spano, F. C.; Silva, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 65, no. 1, pp. 477–500, 2014.

[54] Millen, R. P. *Estudo dos espectros vibracionais de poliacetilenos substituídos*, Universidade de São Paulo, 2005.

[55] Aleshin, A.; Kiebooms, R.; Menon, R.; Heeger, A. J. *Electronic transport in doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) near the metal-insulator transition, Synth. Met.*, vol. 90, no. 1, pp. 61–68, 1997.

[56] Wolf, B. M. O. *Transition Metal Polythiophene Hybrid Materials*, vol. 2, no. 8, pp. 545–553, 2001.

[57] Bianchi, R. F. *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, 2002.

[58] Rachel Jakubiak, Christopher J. Collison, Wai Chou Wan, and Lewis J. Rothberg, *Aggregation Quenching of Luminescence in Electroluminescent Conjugated Polymers, J. Phys. Chem. A*, 103, 2394–2398, 1999.

[59] Udenfriend S. *Development of the spectrophotofluorometer and its commercialization. Protein Sci* 4, 542-551, 1995.

[60] Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York, New York Plenum Press, 1983.

[61] Amao Y. *Probes and Polymers for Optical Sensing of Oxygen Microchim. Acta* 143, 1-12, 2003.

[62] Valeur, B. *Molecular Fluorescence*. Weinheim, Wiley-VCH, 2002.

[63] Dias, J. J. C. T. *Espectroscopia Molecular – Fundamentos, Métodos e Aplicações*. Lisboa, Fundação Caloueste Gulbenkian, 1986.

[64] Kwong, C. R.; Lamansky, S.; Thompson, E. M. *Organic light-emitting devices based on phosphorescent hosts and dyes. Advanced Materials* 2000. 12. 1134-1138.

[65] Da Silva, M. A. T.; Thomazini, E. F.; Albertini, M.; Renzi, W.; Franchello, F.; Dias, I. F. L.; Duarte, J. L.; Poças, L. C.; Lourenço, S. A. *Characterization of digital textile printing and polymer blend (PFO-DMP:P3HT) for application in manufacture of organic diodes emitting white light – WOLEDs, Optical Materials* 62, 119-131, 2016.

[66] Ranninger, J. *Polaron induced phonon modes in systems with strong electron-lattice coupling*, vol. 85, no. 11, pp. 929–933, 1993.

[67] Narayan, M. R.; Singh, J. *Excitonic process in organic semiconductors and their*

*applications in organic photovoltaic and light emitting devices, in Excitonic and Photonic process in materials*, Springer Series in Materials Science Vol. 203 (Springer, 2015), p. 229.

[68] Avgin, J.; Winokur, M.; Huber, D. L. *Localized exciton states in  $\pi$ -conjugated polymers with finite torsion*, *J. Lumin.*, vol. 125, no. 1–2, pp. 108–111, 2007.

[69] Bässler, H. *et al.*, *Excitons in  $\pi$ -conjugated polymers*, *Synth. Met.*, vol. 135–136, pp. 377–382, 2003.

[70] Kanarr, A. C. *Excited-State Photodynamic Studies of Conjugated Molecular Systems for Enhanced Organic Photovoltaics*, University of Colorado, 2006.

[71] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Conjugated polymer-based organic solar cells*, *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1324-1338, 2007.

[72] Holmes, R. J.; Kéna-Cohen, S.; Menon, V. M.; Forrest, S. R. *Strong coupling and hybridization of Frenkel and Wannier excitons in an organic-inorganic optical microcavity* *Physical Review B*, 74, 235211, 2006.

[73] Brazovskii, S.; Kirova, N. *Physical theory of excitons in conducting polymers* *Chem Soc Rev*, 39, 2453-2465, 2010.

[74] Nogueira; A. F. *Células Solares de Grätzel com Eletrólito Polimérico*. 2001. Tese (Doutorado), IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

[75] Bolm, P. W. M.; Mihailetchi, V. D.; Koster, L. J. A.; Markov, D. E. *Device Physics of Polymer: Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells* *Adv. Mater.* 19, 1551-1566, 2007.

[76] kabra, D.; Narayan K. S. *Direct Estimate of Transport length Scale in Semiconducting, Polymers* *Adv. Mater.* 19, 1465-1470, 2007.

[77] Birman, J. L.; Huong, N. Q. *Wannier-Frenkel hybrid exciton in organic-semiconductor quantum dot heterostructures*, *Journal of Luminescence* 125, 196-200, 2007.

[78] Agramovich, V. M.; Bassani G. F. *Thin Films and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic based Nanostructures*. Elsevier Academic Press, 2003.

[79] Sahoo H. *Föster ressonance energy transfer – A spectroscopic nanoruler: Principle and applications* *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 12, 20-30, 2011.

[80] Robert M. C. *Fluorescence ressonance energy transfer* *Current Opinion in Biotechnology Photochemistry* 6, 103-110, 1995.

[81] Kéna-Cohen S. *Strong exciton-photon coupling in organic semiconductor microcavities*. Dissertation, Princeton University, 2010.

[82] Steim, R; Kogler, F. R.; Bradec, C. J. *Interface materials for organic solar cells* *J. Mater. Chem.*, 20, 2499-2512, 2010.

- [83] Szmanski H. A.; *Raman Spectroscopy: Theory and Practice*. New York-London, Plenum Press, 1970.
- [84] Ferraro, J. R.; Nakamoto K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [85] Koenig, J. L. *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*. Elsevier, Vol. 12, 2001.
- [86] Chalmers, J. Griffiths P. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, vols 1 and 2, John & Sons, Inc., New York, 2001.
- [87] Koenig, J. L.; *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, Rapra Review Reports*, vol.12, 2001.
- [88] Wartewig, S. *Fundamental Processing: IR and Raman Spectroscopy*, Wiley-VHC, 2003.
- [89] Herberg, G.; *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. New York: Van Nostrand, 1945.
- [90] Wilson, E.B.; Decius J. C. et al. *Molecular Vibrations*. New York: McGraw-Hill, 1995.
- [91] Smith, E.; Dent, G. *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*. Wiley, 2005.
- [92] Vandenabeele, P. *Practical Raman Spectroscopy An Introduction*. Wiley, 2013.
- [93] Lin-Vien, D.; Norman B. C.; Willian G. F.; Jeanette G. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, 1991.
- [94] Butler, H. J.; Ashton, L.; Bird, B.; Cinque, G.; Curtis, K.; Dorney, J.; Esmonde-White, K.; Fullwood, N. J.; Gardner, B.; Martin-Hirsh, P. L.; Walsh, M. J.; McAinsh, M. R.; Stone, N.; Martin, F. L. *Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. Nature Protocols*, Vol. 11, 664, 2016.
- [95] Kittel, C.; *Introdução a Física do Estado Sólido*, LTC: Rio de Janeiro, 2006.
- [96] Antunes, J. A. *FT-Raman, FT-IR na Base de Schiff (4E)-4-(2-hidroxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona*. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Física. 2010.
- [97] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A*, Wiley: New Jersey, 2009.
- [98] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*, Harcourt: 1976.
- [99] Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*, Wiley: 2004.
- [100] Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Pouwer, K. L.; Groenendaal, L.; Meijer, E. W. *Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers, Polymer (Guildf)*., vol. 37, no. 22, pp. 5017–5047, 1996.
- [101] Lima, F. M. *Desenvolvimento de Adsorventes para Remoção de Tiofeno em*

*Combustíveis de Transporte*, tese (doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

[102] Chen, S. A.; Ni, J. M. *Structure/Properties of Conjugated Conductive Polymers*, *Macromolecules*, vol. 25, no. 23, pp. 6081–6089, 1992.

[103] Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Low band gap polymers for organic photovoltaics*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 11, pp. 954–985, 2007.

[104] Therézio, E. M. *et al.* *Analysis of the optical properties of poly(3-octylthiophene) partially dedoped*, *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 24, no. 8, pp. 640–645, 2011.

[105] Martin, C. R.; Rubinstein, I.; Bard, A. J. *Polymer Films on Electrodes. 9. Electron and Mass Transfer in Nafion Films Containing Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>*, *J. Am. Chem. Society*, vol. 104, no. 8, pp. 4817–4824, 1982.

[106] Rusling, J. F.; Suib, S. L. *Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry*, *Adv. Mater.*, vol. 6, no. 12, pp. 922–930, 1994.

[107] Stewart, A. A.; Campbell, J. A.; Girault, H. H.; Eddowes, M. *Cyclic voltammetry for electron transfer reactions at liquid/liquid interfaces*. *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 1, pp. 83–87, 1990.

[108] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Cyclic voltammetry*, *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 702–706, 1983.

[109] Zoombelt, A. P.; Fonrodona, M.; Turbiez, M. G. R.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Synthesis and photovoltaic performance of a series of small band gap polymers*, *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 30, pp. 5336–5342, 2009.

[110] Brédas, J. L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture*, *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 11, pp. 4971–5003, 2004.

[111] Canevarolo, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 2017.

[112] Pereira, A. P. G. *Estudo da Interação Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por espectroscopia Raman ressonante*. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

[113] Kara, M. A.; Dacosta, R. S.; Streutker, C. J.; Marcon, N. E.; Bergman, J. J. G. H. M.; Wilson, B. C. *Characterization of tissue autofluorescence in Barrett's esophagus by confocal fluorescence microscopy*, *Dis. Esophagus*, vol. 20, no. 2, pp. 141–150, 2007.

[114] Millen, R. P.; De Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A. *Modelos para dispersão raman em polímeros conjugados*, *Quim. Nova*, vol. 28, no. 2, pp. 289–295, 2005.

[115] Castiglioni, C.; Tommasini, M.; Zerbi, G. *Raman spectroscopy of polyconjugated*



*molecules and materials: Confinement effect in one and two dimensions, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2425–2459, 2004.

[116] Souza, F. de B.; Pacheco, M. T. T.; VilaVerde, A. B.; Junior, L. S.; Marcos, R. L.; Lopes-Martins, R. A. B. *Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia Raman: novas perspectivas em medicina do esporte, Rev. Bras. Med. do Esporte*, vol. 9, no. 6, pp. 388–395, 2003.

[117] Coïsson, M. *et al. Measurement of thin film magnetostriction using field-dependent atomic force microscopy, Appl. Surf. Sci.*, vol. 525, no. February, p. 146514, 2020.

[118] Marchesi, L. F.; Freitas, R. G.; Spada, E. R.; Paula, F. R.; Góes, M. S.; Garcia, J. R. *Photoelectrochemical characterization of ITO/TiO<sub>2</sub> electrodes obtained by cathodic electrodeposition from aqueous solution, J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 8, pp. 2205–2211, 2015.

[119] Freitas, R. G.; Oliveira, R. T. S.; Santos, M. C.; Bulhões, L. O. S.; Pereira, E. C. *Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method, Mater. Lett.*, vol. 60, no. 15, pp. 1906–1910, 2006.

[120] Silva, T. H.; Barreira, S. V. P.; Moura, C.; Silva, F. *Electrochemical Characterization of a Self-Assembled Polyelectrolyte Film, Port. Electrochim. Acta*, vol. 21, no. 3, pp. 281–292, 2003.

[121] Kanemoto, K. *et al. Intrachain photoluminescence properties of conjugated polymers as revealed by long oligothiophenes and polythiophenes diluted in an inactive solid matrix, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 23, pp. 1–11, 2006.

[122] Roncali, J. *Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications, Chem. Rev.*, vol. 92, no. 4, p. 92, 1992.

[123] Bento, D. C. *et al. Optical and electrical characteristics of poly(3-alkylthiophene) and polydiphenylamine copolymers: Applications in light-emitting devices, Synth. Met.*, vol. 162, no. 24, pp. 2433–2442, 2012.

[124] Eckhardt, H.; Shacklette, L. W.; Jen, K. Y.; Elsenbaumer, R. L. *The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study, J. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 2, pp. 1303–1315, 1989.

[125] Kobayashi, T. *et al. Coexistence of photoluminescence from two intrachain states in polythiophene films, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 20, pp. 1–7, 2003.

[126] Jarosz, T.; Data, P.; Domagala, W.; Kuznik, W.; Kotwica, K.; Lapkowski, M. *Solubility controlled electropolymerisation and study of the impact of regioregularity on the*

*spectroelectrochemical properties of thin films of poly(3-octylthiophenes)*, *Electrochim. Acta*, vol. 122, pp. 66–71, 2014.

[127] Berggren, M. *et al.* *Controlling inter-chain and intra-chain excitations of a poly(thiophene) derivative in thin films*, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 304, no. 1–2, pp. 84–90, 1999.

[128] Cervantes, T. N. M. *et al.* *The influence of different electrolytes on the electrical and optical properties of polymer films electrochemically synthesized from 3-alkylthiophenes*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 4, pp. 1703–1715, 2014.

[129] Spano, F. C. *Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films*, *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 23, 2005.

[130] Clark, J.; Silva, C.; Friend, R. H.; Spano, F. C. *Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 20, pp. 1–4, 2007.

[131] Yamagata, H.; Spano, F. C. *Vibronic coupling in quantum wires: Applications to polydiacetylene*, *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 5, 2011.

[132] Lefrant, S. *et al.* *Structural properties of some conducting polymers and carbon nanotubes investigated by SERS spectroscopy*, *Synth. Met.*, vol. 100, no. 1, pp. 13–27, 1999.

[133] Louarn, G.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Fichou, D. *Vibrational studies of a series of  $\alpha$ -oligothiophenes as model systems of polythiophene*, *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 29, pp. 11399–11404, 1995.

## 9. Anexo I Regras de seleção básicas para o espalhamento Raman

Algumas regras de seleção devem ser obedecidas para a propagação de fônons na estrutura cristalina de um material. A direção de propagação dos vetores de onda está relacionada à conservação do momento linear do sistema cristalino de uma forma geral e esta é uma das regras de seleção. Considerando uma rede periódica, a interação total entre os vetores de onda deve permanecer constante, com uma ocasional adição de um vetor da rede recíproca [98]. As leis de conservação da energia e momento do cristal ficam, em primeira ordem na forma:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega \pm \hbar\omega' \quad (\text{AI.1})$$

e

$$n\hbar\vec{k}_s \pm n\hbar\vec{k}' = \hbar\vec{k} + \hbar\vec{G} \quad (\text{AI.2})$$

onde  $n$  é o índice de refração do cristal,  $\vec{k}_s$  é o vetor de onda da radiação espalhada,  $\vec{k}'$  é o vetor de onda do fônion,  $\vec{k}$  é o vetor de onda da radiação incidente e  $\vec{G}$  é um vetor da rede recíproca. O sinal (+) corresponde ao processo em que há absorção de fônion (anti-Stokes) o (-) corresponde ao processo em que há emissão de fônion (Stokes).

É visto que apenas fônions com  $k$  muito pequeno são Raman ativos, isso porque os vetores de onda das radiações incidente e espalhada nas proximidades da zona de Brillouin (da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) são pequenos se comparados com a dimensão da zona de Brillouin que é (da ordem de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$ ) [98]. Entretanto, qualquer valor da rede recíproca é infinitamente menor que estas ordens de grandeza, de modo que  $G \cong 0$ . Dessa forma, a relação entre os vetores de onda reduz a:

$$\vec{k} = \vec{k}_s \pm \vec{k}'$$

Outra regra de seleção para o espalhamento Raman é que uma vibração molecular pode modificar a polarizabilidade. A mudança é descrita pela derivada da polarizabilidade,  $\frac{\partial\alpha}{\partial q}$ , onde  $q$  é a coordenada normal de vibração. A regra de seleção para a vibração Raman ativo, é que deve haver variação da polarizabilidade durante a vibração e é dada pela equação:

$$\left( \frac{\partial\alpha}{\partial q} \right) \neq 0 \quad (\text{AI.3})$$

## 9.1 Dipolo Elétrico Induzido e Polarizabilidade

Quando uma molécula é submetida a um campo elétrico ocorre um deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos, os centros das cargas positivas e negativas não mais coincidirão havendo a formação de um dipolo induzido [99]. Dito de uma outra forma, a interação da radiação eletromagnética com uma molécula, induz na mesma um momento de dipolo elétrico dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (\text{AI.4})$$

onde  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico sobre a molécula,  $\vec{P}$  é o vetor do momento de dipolo induzido na mesma direção e  $\alpha$  é o tensor de polarizabilidade. Reescrevendo a equação AI.4 para as três coordenadas espaciais temos:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (\text{AI.4a})$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (\text{AI.4b})$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (\text{AI.4c})$$

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{AI.5})$$

Para moléculas sem atividade óptica, tensor é simétrico, ou seja:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{AI.6})$$

O tensor de polarizabilidade também pode ser visualizado como um elipsoide descrito pela equação:

$$\alpha_{xx}x^2 + \alpha_{yy}y^2 + \alpha_{zz}z^2 + \alpha_{xy}xy + \alpha_{zx}zx + \alpha_{yz}yz = 1 \quad (\text{AI.7})$$

## 9.2 Teoria Quântica do Espalhamento Raman

Vamos utilizar o modelo quântico no caso de uma radiação incidente sobre um dado sistema. Suponhamos que o sistema está inicialmente no estado  $|m\rangle$ . A probabilidade de esse sistema passar para outro estado  $|n\rangle$  será  $A_{m \rightarrow n}$ . A quantidade de energia irradiada por segundo será então:

$$h\nu_{mn}A_{m \rightarrow n} = \frac{64\pi\nu_{mn}^4}{3c^3} |\vec{P}_{mn}|^2 \quad (\text{AI.8})$$

Vamos agora definir o momento de dipolo associado à transição  $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$  como sendo:

$$\vec{P}_{mn} = \langle \Psi_m^0 | e\vec{r} | \Psi_n^0 \rangle + \langle \Psi_n^0 | e\vec{r} | \Psi_m^0 \rangle \quad (\text{AI.9})$$

Essa definição será justificada pelos resultados. Então:

$$\vec{P}_{mn} = \langle m | e\vec{r} | n \rangle \left[ e^{i\frac{E_{mn}t}{\hbar}} + e^{-i\frac{E_{mn}t}{\hbar}} \right] \quad (\text{AI.10})$$

$$\vec{p}_{mn} = 2\langle m | e\vec{r} | n \rangle \cos \frac{E_{mn}t}{\hbar} \quad (\text{AI.11})$$

$$\vec{P}_{mn} = 2\langle m | e\vec{r} | n \rangle \cos \omega_{mn}t \quad (\text{AI.12})$$

onde os estados  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$  são independentes do tempo.

A teoria eletromagnética clássica diz que um elétron se movendo com aceleração  $\vec{a}$  irradia por segundo a energia  $\frac{2e^2\pi^2}{3c^3}$ . Por analogia, a potência irradiada pelo sistema que

consideramos será escrita como  $\frac{2\left\langle \left| \frac{d^2\vec{P}_{mn}}{dt^2} \right|^2 \right\rangle}{3c^3}$ , onde teremos:

$$\frac{2 \left\langle \left| \frac{d^2 \vec{P}_{mn}}{dt^2} \right|^2 \right\rangle}{3c^3} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} \left| \langle m | e\vec{r} | n \rangle \right|^2 = \frac{64\pi^4 \nu_{mn}^4}{3c^3} |\vec{P}_{mn}|^2 \quad (\text{AI.13})$$

Analogamente, vamos definir um momento de dipolo associado ao estado  $|m\rangle$  como sendo:

$$\vec{P}_m = R_e \left[ \langle \Psi_m^0 | e\vec{r} | \Psi_m^0 \rangle \right] \quad (\text{AI.14})$$

onde  $R_e$  é a parte real.

Veremos agora como se comporta  $\vec{P}_m$  na presença de um campo externo oscilante. Nesse caso,  $\Psi_m^0$  deixa de descrever o estado  $|m\rangle$  cuja função de onda passa a ser:

$$\Psi_m = \Psi_m^0 + \sum_n C_n \Psi_n^0 \quad (\text{AI.15})$$

Com contribuição de todos os outros estados possíveis  $|n\rangle$ ,  $C_n$  pode ser escrito como:

$$C_n = \frac{iE_{mn}}{2c\hbar} \vec{A}_0^0 \cdot \langle m | e\vec{r} | n \rangle \left[ \frac{e^{i\frac{E_{mn}+h\nu}{\hbar}t}}{E_{mn}+h\nu} + \frac{e^{i\frac{E_{mn}-h\nu}{\hbar}t}}{E_{mn}-h\nu} \right] + \text{Constante} \quad (\text{AI.16})$$

A constante na equação AI.14 pode ser deixada de lado pois não nos dá nenhuma contribuição dependente do campo externo. Daí, vem o momento de dipolo:

$$\vec{P}_m = Re \left[ \langle \psi_m | e\vec{r} | \psi_m \rangle \right] \quad (\text{AI.17})$$

$$\vec{P}_m = \langle m | \vec{P} | m \rangle + 2 Re \left[ \sum_n C_n \langle m | \vec{P} | n \rangle e^{i\frac{E_{mn}t}{\hbar}} \right] \quad (\text{AI.18})$$

$$\vec{P}_m = \langle m|\vec{P}|m\rangle + \text{Re} \left[ \sum_n \frac{iE_{mn}}{c\hbar} \langle m|\vec{P}|n\rangle \langle n|\vec{P}|m\rangle \vec{A}_0^0 \left( \frac{e^{i\omega t}}{E_{mn} + h\nu} + \frac{e^{-i\omega t}}{E_{mn} - h\nu} \right) \right] \quad (\text{AI.19})$$

$$\vec{P}_m = \langle m|\vec{P}|m\rangle + \sum_n \frac{E_{mn}}{c\hbar} \left( \frac{1}{E_{mn} - h\nu} - \frac{1}{E_{mn} + h\nu} \right) \langle m|\vec{P}|n\rangle \langle n|\vec{P}|m\rangle \vec{A}_0^0 \text{sen } \omega t \quad (\text{AI.20})$$

Como  $\vec{E}_0 = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{A}_0}{dt} = \frac{\omega}{c} \vec{A}_0 \text{sen } \omega t$ , temos:

$$\vec{P}_m = \langle m|\vec{P}|m\rangle + \sum_n \frac{E_{mn}}{h\nu} \left( \frac{1}{E_{mn} - h\nu} - \frac{1}{E_{mn} + h\nu} \right) \langle m|\vec{P}|n\rangle \langle n|\vec{P}|m\rangle \vec{E}_0 \quad (\text{AI.21})$$

$$\vec{P}_m = \langle m|\vec{P}|m\rangle + \sum_n \frac{2E_{mn}}{E_{mn}^2 - (h\nu)^2} \langle m|\vec{P}|n\rangle \langle n|\vec{P}|m\rangle \vec{E}_0 \quad (\text{AI.22})$$

$$\vec{P}_m = \langle m|\vec{P}|m\rangle + \frac{2}{h} \sum_n \frac{\nu_{mn}}{\nu_{mn}^2 - \nu^2} \langle m|\vec{P}|n\rangle \langle n|\vec{P}|m\rangle \vec{E}_0 \quad (\text{AI.23})$$

Como vemos, o momento de dipolo associado com o estado  $|m\rangle$  é composto de um momento permanente dado pelo primeiro termo da equação AI.22 e de um momento induzido pelo campo externo (2º termo). Este momento induzido oscila com mesma frequência e fase do campo incidente dando origem ao espalhamento Rayleigh.

Vamos agora achar uma expressão para polarizabilidade associada ao estado  $|m\rangle$ . Para isto devemos achar a média da expressão vetorial  $\langle m|\vec{P}|n\rangle \langle n|\vec{P}|m\rangle \vec{E}_0$  para todas as orientações possíveis, suposta igualmente prováveis. Daí obtemos:

$$\vec{P}_m = \langle m|\vec{P}|m\rangle + \frac{2}{3h} \sum_n \frac{\nu_{mn} |\langle m|\vec{P}|n\rangle|^2}{\nu_{mn}^2 - \nu^2} \vec{E}_0 \quad (\text{AI.24})$$

Logo, a probabilidade associada ao estado  $|m\rangle$  é dada pela expressão:

$$\alpha_m = \frac{2}{3h} \sum_n \frac{v_{mn} |\vec{P}_{mn}|^2}{v_{mn}^2 - v^2} \vec{E}_0 \quad (\text{AI.25})$$

Vejamos agora o espalhamento no qual há uma transição entre dois estados  $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$ . Queremos o momento de dipolo associado à transição  $\vec{P}_{mn}$ . As funções de onda dos estados são:

$$\begin{aligned} \psi_m &= \psi_m^0 + \sum_k C_k \psi_k^0 \\ \psi_n &= \psi_n^0 + \sum_l C_l \psi_l^0 \end{aligned}$$

O momento de dipolo associado à transição é definido por:

$$\vec{P}_{mn} = 2R_e \left[ \langle \Psi_m | \vec{P} | \Psi_n \rangle \right] \quad (\text{AI.26})$$

$$\vec{P}_{mn} = 2R_e \left[ \langle m | \vec{P} | n \rangle e^{i\frac{E_{mn}t}{\hbar}} + \sum_k C_k^* \langle k | \vec{P} | n \rangle e^{i\frac{E_{kn}t}{\hbar}} + \sum_l C_l \langle m | \vec{P} | l \rangle e^{i\frac{E_{ml}t}{\hbar}} \right] \quad (\text{AI.27})$$

onde:

$$C_k^* = -\frac{iE_{kn}}{2\hbar\omega} \langle l_2 | \vec{P} | n \rangle \cdot \vec{E}_0 \left[ \frac{e^{-\frac{E_{kn}+h\nu}{\hbar}t}}{E_{kn}+h\nu} + \frac{e^{-\frac{E_{kn}-h\nu}{\hbar}t}}{E_{kn}-h\nu} \right] \quad (\text{AI.28})$$



$$C_l = \frac{iE_{lm}}{2\hbar\omega} \langle l|\vec{P}|n\rangle \cdot \vec{E}_0 \left[ \frac{e^{i\frac{E_{lm}+h\nu}{\hbar}t}}{E_{ln}+h\nu} + \frac{e^{i\frac{E_{ln}-h\nu}{\hbar}t}}{E_{ln}-h\nu} \right] \quad (\text{AI.29})$$

Substituindo as equações 3.2.21 e 3.2.22 na equação 3.2.20 obtemos:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{mn} = & 2\text{Re} \left[ \langle m|\vec{P}|n\rangle e^{i\frac{E_{mn}}{\hbar}t} \right] - 2\text{Re} \left[ \sum_k \frac{iE_{km}}{2\hbar\omega} \langle k|\vec{P}|n\rangle \langle k|\vec{P}|m\rangle \vec{E}_0 \left( \frac{e^{i\frac{E_{mn}-h\nu}{\hbar}t}}{E_{km}+h\nu} + \frac{e^{i\frac{E_{mn}+h\nu}{\hbar}t}}{E_{km}-h\nu} \right) \right] + \\ & + 2\text{Re} \left[ \sum_l \frac{iE_{ln}}{2\hbar\omega} \langle m|\vec{P}|l\rangle \langle l|\vec{P}|n\rangle \vec{E}_0 \left( \frac{e^{i\frac{E_{mn}+h\nu}{\hbar}t}}{E_{ln}+h\nu} + \frac{e^{i\frac{E_{mn}-h\nu}{\hbar}t}}{E_{ln}-h\nu} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{AI.30})$$

Usando a seguinte relação e outras expressões semelhantes:

$$\text{Re} \left( i e^{i\frac{E_{mn}-h\nu}{\hbar}t} \right) = -\text{sen} \left( \frac{E_{mn}-h\nu}{\hbar} t \right) = \text{sen} \left( \frac{h\nu-E_{mn}}{\hbar} t \right) = \text{sen} 2\pi(\nu - \nu_{mn})t$$

Temos então:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{mn} = & 2\langle m|\vec{P}|n\rangle \cos 2\pi\nu_{mn}t - \sum_k \frac{E_{km}}{\hbar\omega} \langle k|\vec{P}|n\rangle \langle k|\vec{P}|m\rangle \vec{E}_0 \left[ \frac{\text{sen} 2\pi(\nu - \nu_{mn})t}{E_{km}+h\nu} - \frac{\text{sen} 2\pi(\nu + \nu_{mn})t}{E_{km}-h\nu} \right] + \\ & - \sum_l \frac{E_{ln}}{\hbar\omega} \langle m|\vec{P}|l\rangle \langle l|\vec{P}|n\rangle \vec{E}_0 \left[ \frac{\text{sen} 2\pi(\nu - \nu_{mn})t}{E_{ln}+h\nu} - \frac{\text{sen} 2\pi(\nu - \nu_{mn})t}{E_{ln}-h\nu} \right] \end{aligned} \quad (\text{AI.30})$$

Como as somatórias em k e l são inteiramente equivalentes, podem ser substituídas por uma única em j.

Daí,

$$\begin{aligned} \vec{P}_{mn} = & 2\langle m|\vec{P}|n\rangle \cos 2\pi\nu_{mn}t + \sum_j \left( \frac{\nu_{mj}}{\nu_{mj} + \nu} - \frac{\nu_{jn}}{\nu_{jn} + \nu} \right) \langle m|\vec{P}|j\rangle \langle j|\vec{P}|n\rangle \frac{\vec{E}_0}{\hbar\omega} \text{sen} 2\pi(\nu + \nu_{mn})t + \\ & + \sum_j \left( \frac{\nu_{nj}}{\nu_{nj} + \nu} - \frac{\nu_{jm}}{\nu_{jm} + \nu} \right) \langle m|\vec{P}|j\rangle \langle j|\vec{P}|n\rangle \frac{\vec{E}_0}{\hbar\omega} \text{sen} 2\pi(\nu - \nu_{mn})t \end{aligned} \quad (\text{AI.31})$$

O primeiro termo mostra que na transição entre os estados  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$ , se  $\langle m|\vec{P}|n\rangle \neq 0$ , haverá emissão de luz com frequência  $\nu_{mn} = E_m - E_n$ . Pelos outros termos vemos que, se existir algum estado  $|j\rangle$  do sistema tal que  $\langle m|\vec{P}|j\rangle$  e  $\langle j|\vec{P}|n\rangle$  sejam simultaneamente diferentes de zero, então, radiações de frequências  $\nu + \nu_{mn}$  e  $\nu - \nu_{mn}$  serão também emitidas pelo sistema. Como vemos, energia pode ser absorvida ou adicionada ao campo.

As radiações previstas por estes termos correspondem ao espalhamento Raman. As frequências  $\nu - \nu_{mn}$  correspondem às bandas Stokes e as frequências  $\nu + \nu_{mn}$  correspondem às bandas anti-Stokes.

Fisicamente, estes termos podem ser explicados do seguinte modo: seja  $|m\rangle$  o estado inicial do sistema e  $|n\rangle$  o estado final, como mostra a equação 3.2.25, para haver espalhamento Raman de frequência  $\nu \pm \nu_{mn}$  é necessário que haja algum estado  $|j\rangle$  que combine com  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$ . Esses estados podem ser estados eletrônicos, vibracionais ou rotacionais do sistema. Quanticamente, isto significa que os estados deixam de ser autofunções do sistema quando este é perturbado pelo campo externo. Cada estado é composto, na verdade, de combinações de todos os estados quânticos. Portanto uma linha Raman de frequência  $\nu \pm \nu_{mn}$  existe se houver um nível  $|j\rangle$  acessível e tal que as transições  $|m\rangle \rightarrow |j\rangle$  e  $|n\rangle \rightarrow |j\rangle$  sejam permitidas para a absorção comum. Isto significa que, enquanto a absorção no infravermelho envolve apenas uma transição (direta entre  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$ ) o espalhamento Raman envolve duas transições  $[|m\rangle \rightarrow |j\rangle e |n\rangle \rightarrow |j\rangle]$ . Isto explica o fato de os dois fenômenos terem regras de seleção diferentes.

Vejam agora como podemos escrever expressões para as componentes da polarizabilidade  $\alpha$  associada à transição  $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$ , em termos dos elementos de matriz da equação (3.2.25). Para simplificarmos a notação da equação (3.2.25) vamos escrever:

$$\vec{P}_{mn} = 2R_e \left[ \langle \Psi_m | \vec{P} | \Psi_n \rangle \right] \quad (\text{AI.32})$$

Logo:

$$\vec{R} = (B_x E_{0x} + B_y E_{0y} + B_z E_{0z}) \vec{A} \quad (\text{AI.33})$$

Cujas componentes são:

$$\vec{R}_x = A_x B_x E_{0x} + A_x B_y E_{0y} + A_x B_z E_{0z}$$

$$\vec{R}_y = A_y B_x E_{0x} + A_y B_y E_{0y} + A_y B_z E_{0z}$$

$$\vec{R}_z = A_z B_x E_{0x} + A_z B_y E_{0y} + A_z B_z E_{0z}$$

Novamente, as condições para que haja espalhamento Raman ficam claras. Como vimos, é necessário que pelo menos uma das componentes temporais  $A_k B_l$  seja diferente de zero. Isto é,

$$A_k B_l = \langle m | \vec{p}_k | j \rangle \langle j | \vec{p}_l | n \rangle = e^2 \int \varphi_m^* r_k \varphi_j d\delta \int \Psi_j^* r_l \varphi_n d\delta \neq 0 \quad (\text{AI.35})$$

onde  $r_k, r_l = x, y, z$ .

Agora podemos escrever uma expressão para a intensidade de uma linha Raman, usando a equação 3.2.6:

$$I = 2\pi h(\nu \pm \nu_{mn}) A_{m \leftrightarrow n} = \frac{64\pi^4 (\nu \pm \nu_{mn})^4}{3c^3} |\vec{P}_{mn}|^2 \quad (\text{AI.36})$$

Resta agora achar a relação entre as intensidades das linhas Stokes ( $I_s$ ) e das linhas anti-Stokes ( $I_A$ ). A teoria clássica não podia prever essa relação, mas agora ela pode ser encontrada usando-se 1.41.

Digamos que os níveis  $m$  e  $n$  tem populações  $N_m$  e  $N_n$ , respectivamente, quando a temperatura do sistema é  $T$ . Usando-se 3.2.29, obtemos:

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{N_n (\nu + \nu_{mn})^4}{N_m (\nu - \nu_{mn})^4} \quad (\text{AI.37})$$

sendo que, a lei de distribuição de Boltzmann nos dá [96]:

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kt}} \quad (\text{AI.38})$$

logo:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left( \frac{\nu + \nu_{mn}}{\nu - \nu_{mn}} \right)^4 e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kt}} \quad (\text{AI.39})$$

## **10. Anexo II - Construção de um Equipamento didático para Medida de Voltagem de Circuito Aberto em Células Fotovoltaicas (MVCA)**

O aproveitamento da energia solar é considerado uma das mais promissoras possibilidades de fontes de energia no futuro. Painéis solares montados com materiais inorgânicos, por exemplo, o silício, já são realidades no mercado mundial. Porém, o uso desses materiais para a fabricação de painéis solares exige processos caros de purificação e gasto de energia. Materiais orgânicos são mais fáceis de serem encontrados na natureza e gasta muito menos energia nos processos de purificação em relação aos inorgânicos. As OPVCs são uma alternativa mais barata para a fabricação de painéis fotovoltaicos. Para permitir uma ideia dos princípios científicos e tecnológicos envolvidos no desenvolvimento de células fotovoltaicas orgânicas é interessante uma configuração relativamente simples, denominada de dispositivo de bicamada (Ivan Frederico Lupiano Dias, Marco Aurélio Toledo da Silva, 2012). Diferentes técnicas de caracterização elétrica são empregadas no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, células fotovoltaicas e foto detetores. Entre elas, a detecção e medida da voltagem de circuito aberto (VCA) é a comprovação do fenômeno denominado Efeito Fotovoltaico. Isso acontece por causa de uma diferença de potencial que surge entre dois materiais de propriedades elétricas diferentes devido a incidência de luz na região de junção entre eles.

Para caracterização elétrica de dispositivos fotovoltaicos são exigidas técnicas e equipamentos sofisticados que muitas vezes só são encontrados em universidades dos grandes centros do país. Essa dificuldade é aumentada quando se trata do ensino inicial da foto-física. Acontece que nem sempre se torna necessário usar as técnicas mais caras para se obter resultados experimentais interessantes, principalmente nas disciplinas que oferecem a parte prática da área citada acima. Assim, neste trabalho, apresentamos uma opção de construção de um equipamento simples, de baixo custo e que apresentam resultados excelentes, isto é, uma relação entre o comprimento de onda da luz que excita uma amostra fotossensível e o correspondente valor de VCA medido.

### 10.1 Objetivo Geral

Propor a construção de um sistema de medida de voltagem de circuito aberto (VCA) automatizado de baixo custo em dispositivo fotovoltaico que possa ser utilizado em laboratórios de ciências do ensino básico e em cursos de iniciação científica em universidades.

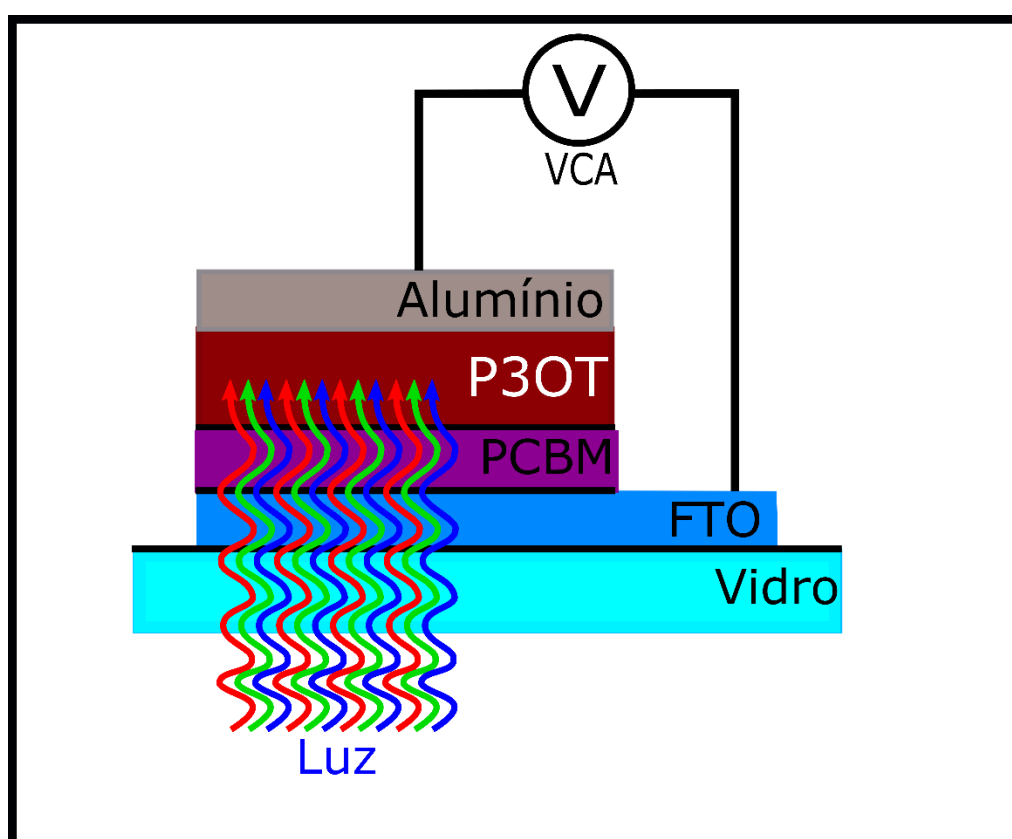
### 10.1.1 Objetivos Específicos

Propor desafios correlacionando grandezas físicas durante as medidas de VCA em dispositivos fotovoltaicos, tais como:

- Relacionar a cor da luz com o valor de VCA medido através do dispositivo fotovoltaico;
- Verificar se a temperatura ambiente influencia no aumento ou diminuição da voltagem foto gerada quando o dispositivo é iluminado;
- Comparar medidas de VCA entre vários modelos de células fotovoltaicas retiradas de equipamentos eletrônicos inutilizados que podem ser encontrados em estabelecimentos que recebem lixo eletrônicos;
- Correlacionar os valores de VCA medidos variando área iluminada do dispositivo, com luz dispersa e concentrada;
- Trabalhar com os conceitos e grandezas básicas da estatística, tais como: média, variância, desvio padrão, exatidão e precisão etc.
- Apresentar métodos para pesquisar na literatura, ensinado como se constrói uma sólida base de fundamentação teórica;

## 10.2 Materiais e Método

Existem equipamentos no mercado nacional que permitem não somente medir a VCA, mas também obter a curva de  $I \times V$  de uma célula fotovoltaica e simular a atmosfera do planeta Terra nas mais variadas condições. Porém, são equipamentos caros e que exigem um certo nível de operação entre outras exigências para o correto funcionamento do equipamento. Assim, optamos por construir um equipamento com certa versatilidade para a detecção e medição quantitativa da VAC através do efeito fotovoltaico e com isso facilitar a compreensão dos princípios físicos e químicos envolvidos no estudo da foto-física. Na figura 9.2.1 mostramos o esquema da configuração mais simples de uma célula fotovoltaica orgânica de bicamada.

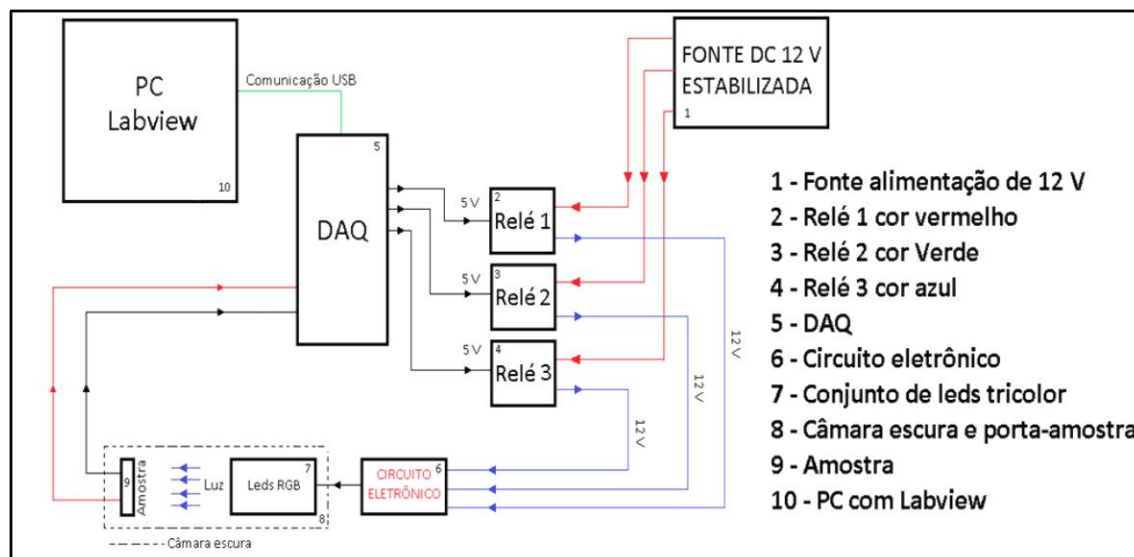


*Figura AI 10.2.1 - Esquema de uma célula fotovoltaica invertida bicamada.*

Vale relatar aqui que esse equipamento não substitui um equipamento profissional utilizado em laboratórios de ensino e pesquisa. Porém, pode contribuir com a mesma eficiência se for utilizado equipamento profissional que para cada hora de funcionamento tem um valor considerável agregado. Com um aparato mais simples e de baixo custo, consegue-se preparar o aluno/pesquisador, para atuar na operação de um sistema profissional. A figura 9.2.2 mostra um esquema do medidor de VAC, construído no laboratório de medidas elétricas do Instituto



de Física da UFMT campus Cuiabá. Esse equipamento permite selecionar de forma automatizada através de uma interface feita em Labview a cor da luz que irá excitar a amostra.



*Figura AI 10.2.2 - Diagrama esquemático do sistema de medida MVCA.*

A fonte (1) de alimentação chaveada e estabilizada com proteção contra sobre-carga, sobre-corrente e temperatura, foi adquirida no mercado local por um valor muito acessível. Trata-se de uma fonte universal usada em diversas aplicações. O circuito contendo um conjunto de 8 micro-relés foi adquirido em uma loja virtual especializada na venda de componentes eletrônicos ([www.usinainfo.com.br](http://www.usinainfo.com.br)). Dos 8 micro-relés foram usados três para o funcionamento do sistema de medida de VAC. Cada relé tem a função de chavear a tensão de 12 volts correspondente as cores RGB, a partir de um nível lógico alto de 5 volts enviado pelo DAQ (Dispositivo de Aquisição de Dados). Das 8 portas lógicas digitais de saída do DAQ, foram usadas três. Com a seleção da cor através da interface feita em Labview um comando de 5 volts é enviado pelas portas lógicas de saída do DAQ, fazendo o micro relé atracar liberando a tensão de 12 volts da fonte para o circuito (6) que contém o conjunto de LEDs (7) que são acionados iluminando a amostra (9). Como amostra, foi utilizada uma micro célula solar fotovoltaica retirada de uma calculadora inutilizada, como mostra a figura 3. O conjunto de LEDs e a amostra ficam dentro de uma câmara escura (8) para evitar que entre luz externa e provoque alteração no processo de medida da VAC. Foi escolhida uma das duas entradas analógicas do DAQ (5) para a aquisição da foto-VAC que é gerada pela amostra quando iluminada. Durante o processo, são realizadas 1000 medidas da VAC e os resultados são salvos em arquivo no formato (.txt). Uma rotina realiza a leitura dos dados faz os cálculos, tais como

a média das 1000 medidas, desvio padrão, variância, valor máximo e mínimo, valor RMS e apresenta os resultados na tela do computador. Todo o processo é realizado de forma automatizada e o tempo gasto é relativamente baixo. Em torno de 2 minutos. A figura 9.2.3 mostra um fluxograma da rotina de execução do programa. A figura 9.2.4 mostra uma foto da interface do programa que permite a inserção dos parâmetros e controle.

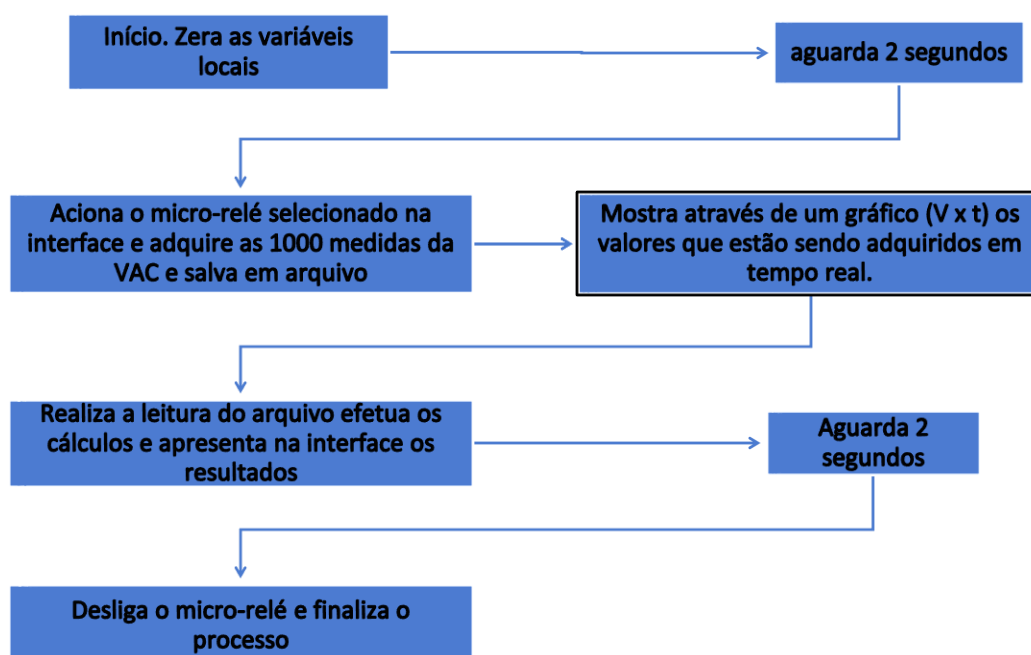


Figura AI 10.2.3 - Fluxograma da sequência de execução da rotina.

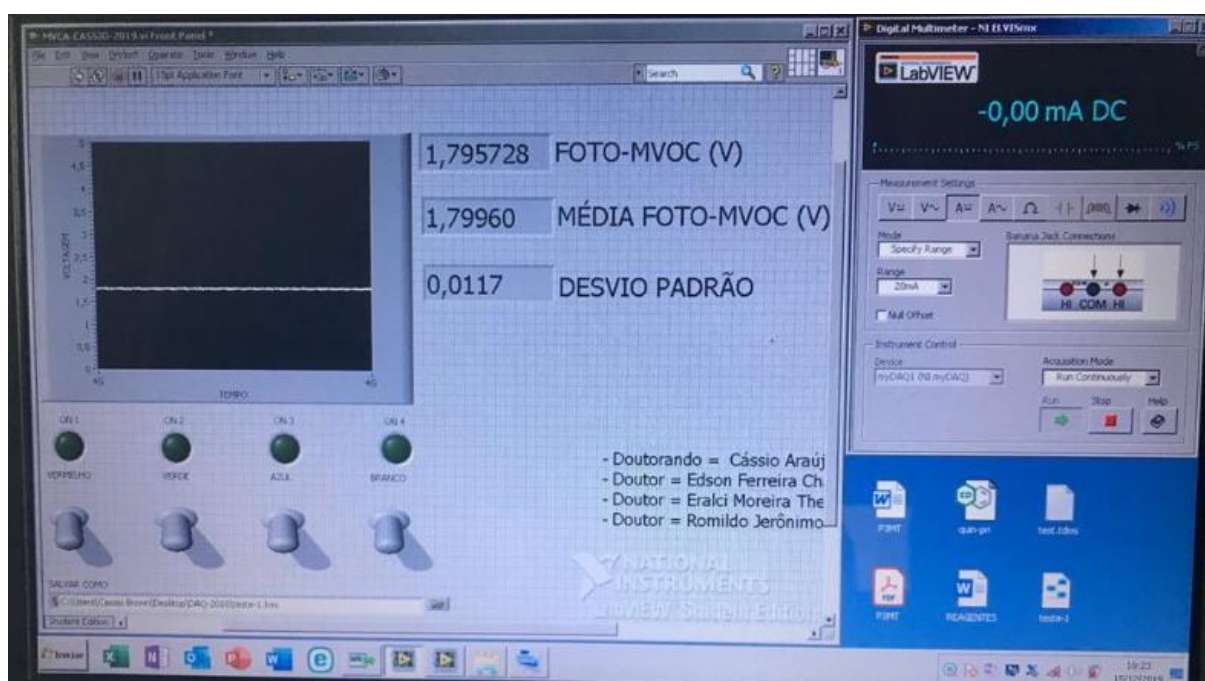
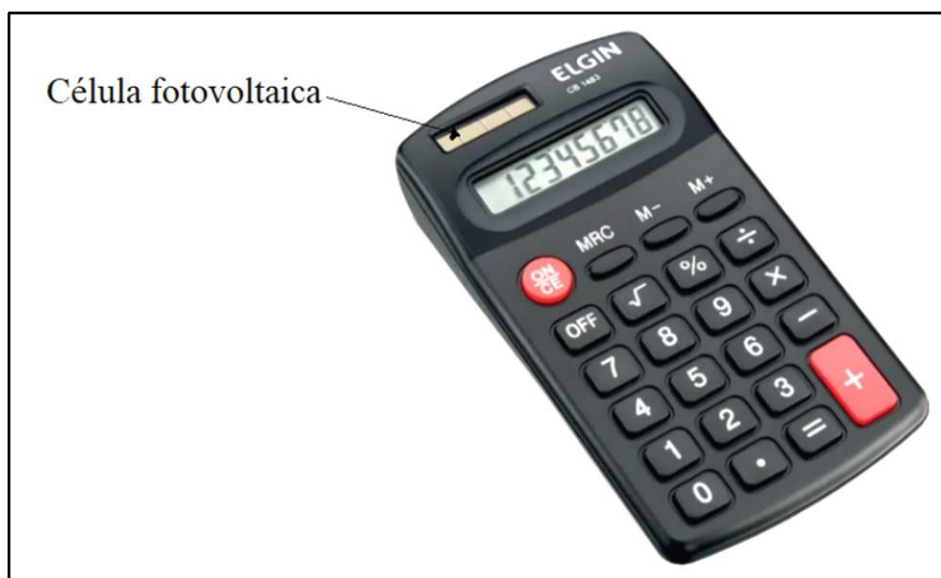
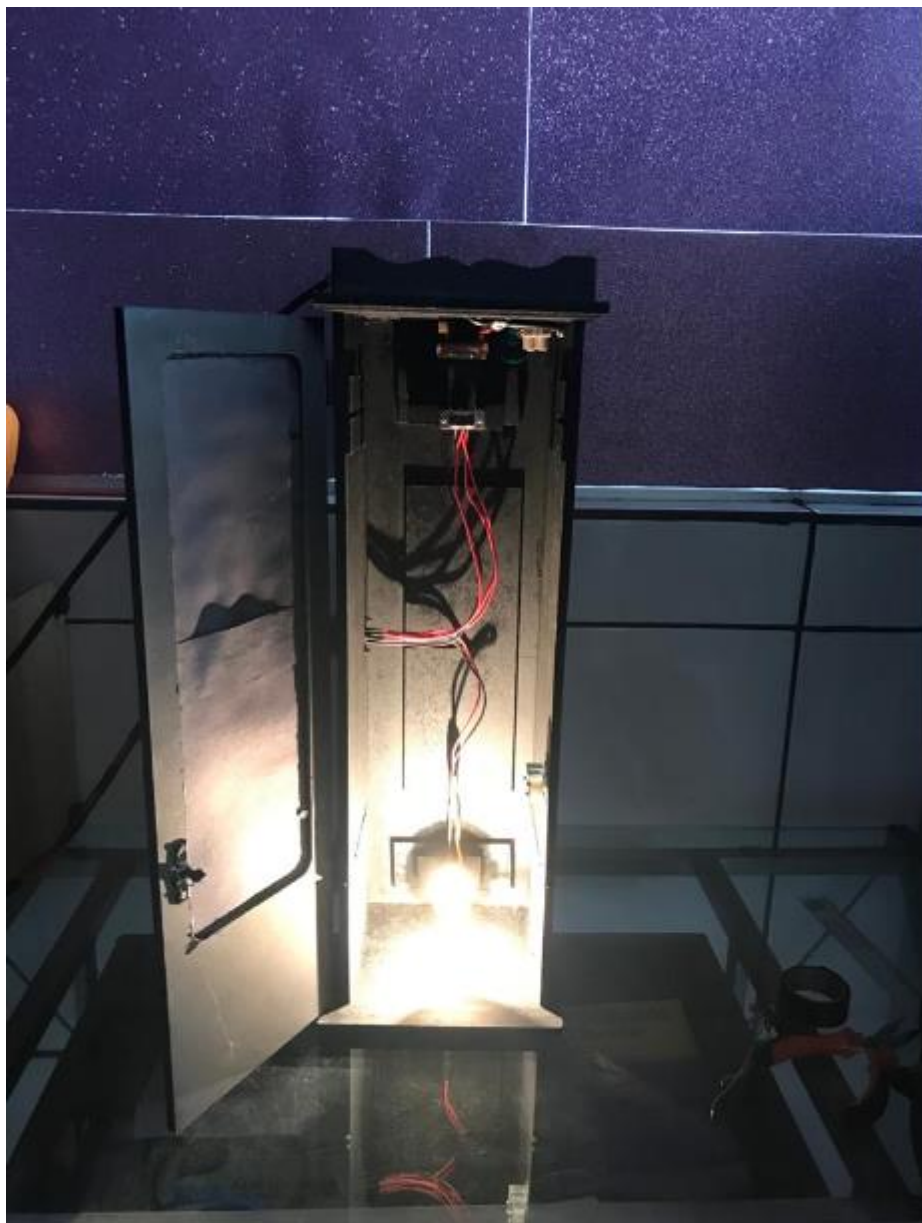


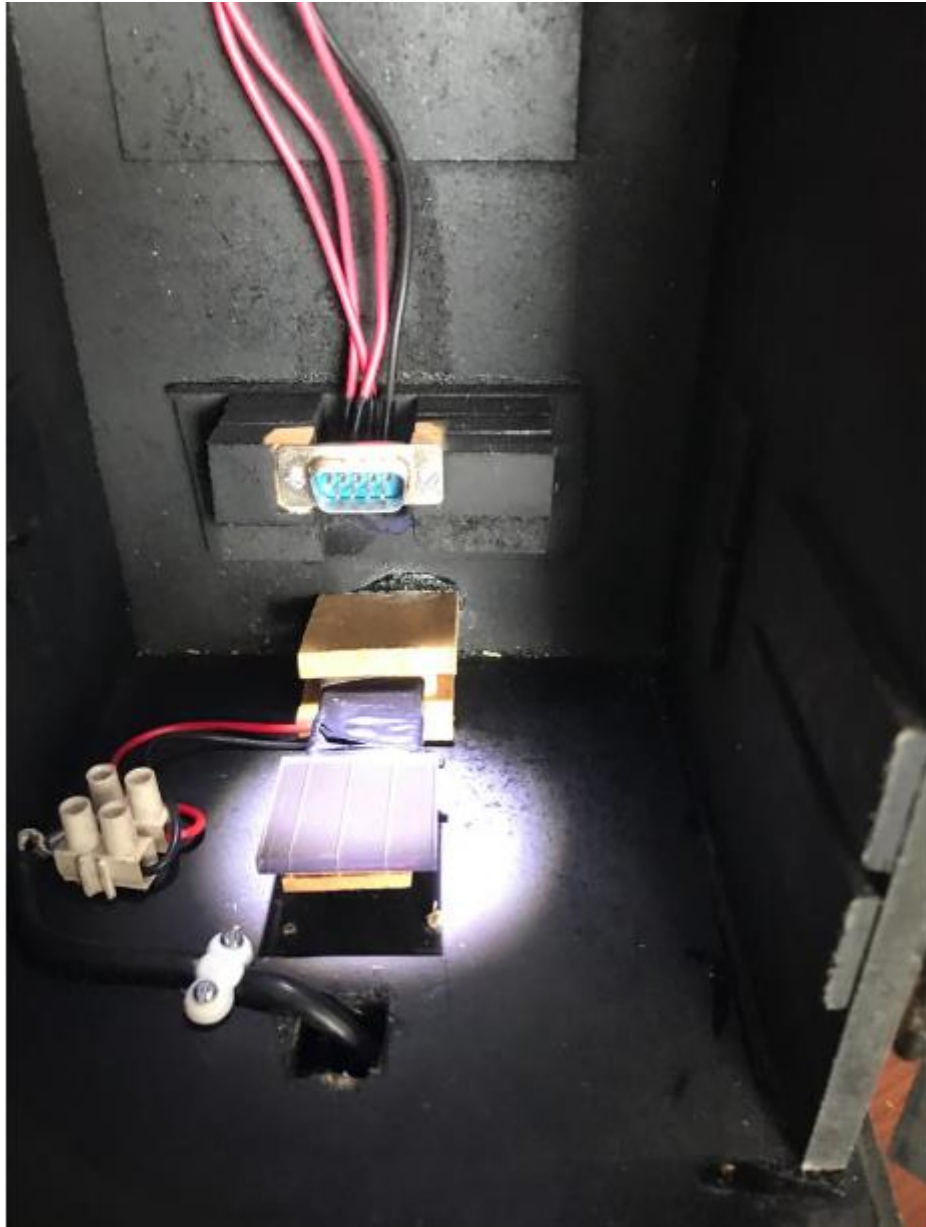
Figura AI 10.2.4 - Interface construída em Labview, mostrando os resultados de uma medida de tensão de circuito aberto em uma célula fotovoltaica utilizada em jardim, sendo iluminada com luz branca.



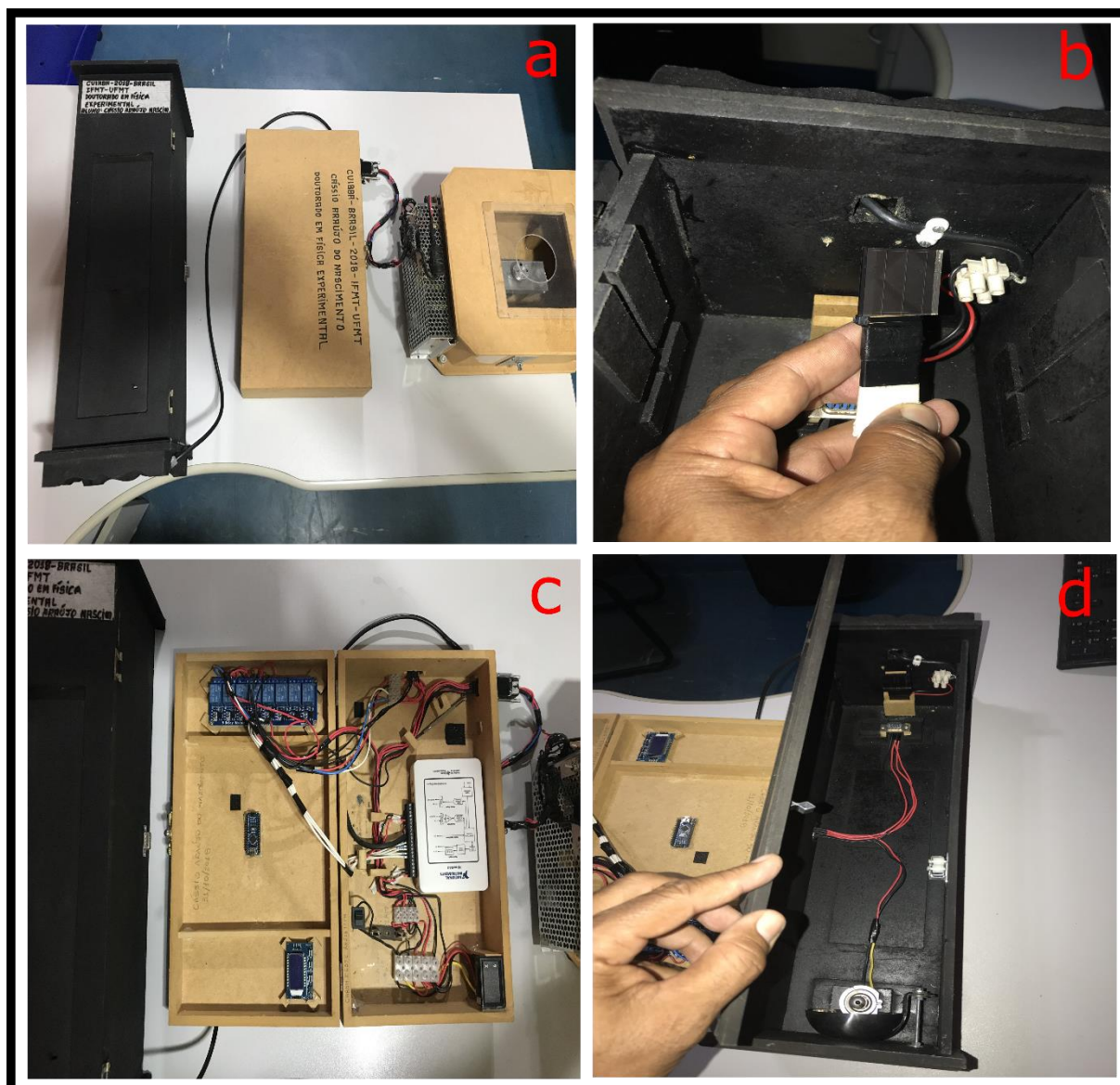
*Figura AI 10.2.5 - Célula fotovoltaica retirada de uma calculadora convencional.*



*Figura AI 10.2.6 - Demonstração da parte interna da câmara escura com a lâmpada ligada. A célula fotovoltaica está posicionada no porta amostra da câmara escura.*



*Figura AI 10.2.7 - Célula fotovoltaica recebendo a luz direta.*



**Figura AI 10.2.8 - a) da esquerda para a direita, câmara escura contendo na parte interna uma lâmpada de xenônio de 60 Watts e um porta amostra, ao centro a caixa-box contendo o controle de automação e um DAQ e um spinner didático controlado pelo mesmo sistema para a produção de filmes finos com abordagem meramente didática. b) uma célula fotovoltaica utilizada em jardim. c) caixa box contendo os circuitos eletrônicos interligados por fios e o DAQ. d) câmara escura mostrando a lâmpada na parte inferior e o porta amostra com uma célula fotovoltaica na parte superior.**

### 10.3 Conclusão

Uma das etapas mais importantes, no desenvolvimento de um trabalho científico experimental em física dos materiais é a caracterização de um material ou amostra. São usadas várias técnicas para caracterizar materiais, já consolidadas pela comunidade científica. Citando algumas relacionadas ao desenvolvimento de dispositivos ópticos e óptico-eletrônicos, são as técnicas para caracterização elétrica, técnicas para caracterização óptica entre outras. Por exemplo, uma das medidas realizadas para caracterizar um dispositivo fotovoltaico é a VCA (Voltagem de Circuito Aberto). A proposta desse trabalho que é um anexo da pesquisa científica (tese), desenvolvida no Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da UFMT linha de pesquisa, matéria condensada experimental, preparação e caracterização de materiais, vem possibilitar aos alunos das séries finais do ensino médio e de iniciação científica, conhecer não de uma forma aprofundada as técnicas experimentais de caracterização de novos materiais, para aqueles que desejam ingressar em uma carreira científica. Essa proposta experimental pode facilitar a busca da construção do conhecimento no ensino básico, envolvendo as disciplinas de Física, Química, Biologia e Matemática, conhecendo e praticando de forma básica as técnicas usadas no desenvolvimento de materiais das atuais e promissoras tecnologias voltadas a eletrônica e optoeletrônica. Para aqueles que desejam ingressar na carreira de pesquisador, é necessário dar início ao entendimento de como acontece a conversão de energia solar em energia elétrica, por exemplo a partir de células fotovoltaicas. Essa forma de obtenção de energia é uma das mais promissoras atualmente, fazendo com que o estudo de células solares cresça cada vez mais em virtude da procura de maior eficiência energética sem desgastes ambientais e com controle do custo-benefício.

## 11. Anexo III

### **Trabalho publicado e participação em congressos e treinamento:**

Os trabalhos realizados e apresentados em congressos são resultados do estudo e do entendimento de muitos assuntos relacionados com a pesquisa, em especial, com a área que este trabalho está inserido. Além de proporcionar os conhecimentos básicos para observar e entender os resultados que foram obtidos durante este aprendizado, bem como a multiplicação do conhecimento para outros colegas acadêmicos. A seguir são apresentados os trabalhos apresentados em eventos na área e uma publicação.

#### **Artigo publicado:**

1. Cássio Araújo do Nascimento; Aleffe Bruno Schura; Edson Ferreira Chagas; Romildo Jerônimo Ramos; Henrique de Santana; Alexandre Marletta; Eralci Moreira Therézio. *Inter- and intrachain transition analyses by photoluminescence and Raman Spectroscopy of electrochemically synthesized P3OT films*. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS**, v. 31, n. 4, p. 6629-6635, 2020.

#### **Resumos apresentados em congressos:**

2. Cássio Araújo do Nascimento, Edson Ferreira Chagas, Romildo Jerônimo Ramos, Alexandre Marletta, Eralci Moreira Therézio. *Interchain Analysis by Photoluminescence Properties of the Electrochemically Synthesized P3OT*. Pôster apresentado na XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú – SC. Realizado pela Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat.

3. Cássio Araújo do Nascimento, Edson Ferreira Chagas, Romildo Jerônimo Ramos, Alexandre Marletta, Eralci Moreira Therézio. *Interchain analysis in the P3OT Photoluminescence Properties*. Pôster apresentado na XVII Brazil MRS Meeting, 2018, Natal – RN. Realizado pela Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat.

4. Cássio Araújo do Nascimento, Edson Ferreira Chagas, Romildo Jerônimo Ramos, Alexandre Marletta, Eralci Moreira Therézio. *Interchain Analysis by Photoluminescence Properties of*



*the Electrochemically Synthesized P3OT*. Pôster apresentado na 16° EMF, 2019, Cuiabá – MT. Realizado pelo Programa de pós-graduação do Instituto de Física da UFMT.

5. Cássio Araújo do Nascimento, Edson Ferreira Chagas, Romildo Jerônimo Ramos, Alexandre Marletta, Eralci Moreira Therézio. Caracterização óptica de filmes finos de P3OT sintetizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. Pôster apresentado na 15° EMF, 2018, Cuiabá – MT. Realizado pelo Programa de pós-graduação do Instituto de Física da UFMT.

6. Cássio Araújo do Nascimento, Edson Ferreira Chagas, Romildo Jerônimo Ramos, Alexandre Marletta, Eralci Moreira Therézio. *Estudo das Propriedades Ópticas do P3OT Sintetizado Eletroquimicamente por Voltametria Cíclica*. Pôster apresentado no 5° Encontro de Física do Centro-Oeste 2018, Pirenópolis – GO. Realizado pelo Programa de Pós-graduação em Física da UFG.